

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE DE RECHERCHE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR  
JOANNIE MARTEL

UTILISATION DE L'HYDROXYDE DE MAGNÉSIUM DANS LE  
BLANCHIMENT DE PÂTE : EFFICACITÉ ET IMPACT  
ENVIRONNEMENTAL

JANVIER 2009

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de maîtrise, le professeur Claude Daneault, qui a accepté de superviser mon projet et m'a apporté son soutien et son expérience tout au long de mes études. Je souhaite également remercier madame Céline Leduc, co-directrice de mon projet, pour sa disponibilité, son soutien et bien entendu pour ses compétences et connaissances en chimie du blanchiment.

J'aimerais aussi remercier les professeurs Sylvain Robert et Bruno Chabot. De plus, je remercie mes collègues étudiants et le personnel du Centre intégré en pâtes et papiers. Plus particulièrement, je tiens à remercier Monsieur Michel Paquin pour les nombreuses analyses de métaux et les étudiants qui ont contribué à l'avancement de mes travaux de recherche : les stagiaires français Antoine Corpelet et Sabine Couhet-Guichot ainsi que Julie Leroux, Nancy Nakish et Gym Clerc Lentsolo Yalli.

Je souhaite également remercier mon conjoint Robert et mes parents pour leur soutien et leurs mots d'encouragement.

Un gros merci pour le soutien financier de la Chaire de recherche sur les papiers à valeur ajoutée.

## RÉSUMÉ

Lors du blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène des pâtes à papier, l'hydroxyde de sodium (NaOH) est un des principaux produits chimiques utilisés. Au cours de ce projet, l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en remplacement de NaOH a été évaluée. Les essais de blanchiment ont été effectués avec une pâte thermomécanique de résineux, une pâte chimico-thermomécanique de feuillus et une pâte désencrée composée de 70 % de journaux et 30 % de magazines.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  est un alcali plus faible en milieu aqueux, qui permet entre autre de réduire la demande chimique en oxygène de l'effluent et la demande cationique de la pâte, créées lors du blanchiment. Cet hydroxyde peut être employé en plus faible quantité que NaOH pour une même concentration en peroxyde d'hydrogène où la réduction en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  varie entre 50 % et 90 % tout dépendant du type de pâte employé. L'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  permet également de diminuer la concentration en silicate de sodium lors du blanchiment des pâtes thermomécaniques et chimico-thermomécaniques de 33 %. Les effets d'une augmentation du temps de rétention et de la consistance lors de l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium ont été évalués.

Des analyses du niveau de blancheur ont été effectuées pour vérifier l'efficacité des deux sources d'alcalinité. À une consistance de 12 %, la blancheur obtenue pour les pâtes TMP, CTMP et désencrée avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a été respectivement de 73,2 % ISO, 78,3 % ISO et 63,1 % ISO et avec l'utilisation de NaOH de 74,4 % ISO, 79,9 % ISO et 64,5 % ISO. À une consistance de 20 %, les blancheurs avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ont été de 75,3 % ISO, 79,7 % ISO et 63,9 % ISO et avec NaOH de 76,2 % ISO, 81,0 % ISO et 65,2 % ISO, toujours dans le même ordre. La concentration en peroxyde résiduel a été augmentée avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et la demande cationique a été significativement réduite avec cet alcali. Celle-ci a varié entre 2,2 et 6,8 meq/L avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et entre 6,8 et 22,7 meq/L avec NaOH, toute pâte blanchie confondue.

Une caractérisation chimique et physique des pâtes blanchies a été faite avec les deux sources d'alcalinité lors du blanchiment. Les concentrations d'acides carboxyliques ont été mesurées et ont varié entre 116 et 190 mmol/kg avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et entre 140 à 245 mmol/kg avec l'utilisation du NaOH pour les 3 types de pâte confondus. La concentration en matières extractibles a aussi été vérifiée et s'est comportée de la même façon avec les 2 sources d'alcalinité. La concentration en lignine dissoute a été réduite avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  où les valeurs obtenues sont de 0,34 %, 0,65 % et 0,15 % respectivement pour les pâtes TMP, CTMP et désencrée. Avec l'utilisation de NaOH, les valeurs, dans l'ordre mentionné sont, 0,77 %, 1,29 % et 0,59 %. Les propriétés physiques des fibres, ont été mesurées. À ce titre, la longueur de rupture a été de 4,4 km, 1,2 km et 4,1 km pour les pâtes TMP, CTMP et désencrée avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et respectivement de 4,7 km, 1,6 km et 5,0 km avec NaOH. La teneur en magnésium et en sodium des pâtes et filtrats a également été vérifiée.

De plus, une étude des paramètres environnementaux a été réalisée sur les effluents générés lors du blanchiment et du lavage de la pâte blanchie. La demande chimique en oxygène a été réduite de 28 % à 44 % en moyenne pour les trois types de pâte avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . La demande biochimique en oxygène sur 5 jours, avec le même alcali, a subi une diminution variant entre 41 % à 59 %. Les solides dissous ont été réduits de 36 % à 72 % et le carbone organique total de 33 % à 58 %.

Mots-clés :

Hydroxyde de magnésium, peroxyde d'hydrogène, blanchiment, TMP, CTMP, pâte désencrée, demande cationique, DCO,  $\text{DBO}_5$ , SD, COT, acides carboxyliques, matières extractibles, lignine dissoute, propriétés physiques.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES ÉQUATIONS .....	xiii
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS .....	xiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1. Problématique .....	1
1.2. Recyclage au Québec .....	2
1.3. Développement durable .....	4
1.4. Surveillance environnementale .....	4
1.5. Projet de maîtrise.....	5
CHAPITRE 2 BLANCHIMENT .....	6
2.1. Pâtes mécaniques .....	7
2.2. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène .....	8
2.2.1. Pré-traitement avec agent chélatant .....	11
2.2.2. L'hydroxyde de sodium .....	11
2.2.3. Hydroxyde de magnésium .....	12
2.2.4. Silicate de sodium .....	13
2.3. Arrêt du blanchiment : neutralisation de la pâte .....	13
2.4. Analyses .....	14
2.4.1. Demande cationique.....	14
2.4.2. Concentration de peroxyde d'hydrogène résiduel.....	15
2.4.3. Acides carboxyliques .....	15
2.4.4. Matières extractibles .....	16
2.4.5. Propriétés optiques.....	16

2.4.5.1. Blancheur ISO .....	16
2.4.5.2. Opacité .....	17
2.4.6. Propriétés physiques .....	18
2.4.6.1. Longueur de rupture .....	18
2.4.6.2. Indice d'éclatement .....	19
2.4.6.3. Indice de déchirure .....	19
2.4.7. Pâte désencrée .....	19
2.4.7.1. Encre résiduelle .....	20
CHAPITRE 3 PARAMÈTRES ENVIRONNEMENTAUX .....	22
3.1. Normes environnementales .....	22
3.2. Suivi environnemental .....	24
3.2.1. Demande biochimique en oxygène sur cinq jours .....	24
3.2.2. Demande chimique en oxygène .....	26
3.2.3. Matières en suspension, solides dissous et totaux.....	27
3.2.4. Carbone organique total .....	28
CHAPITRE 4 MATÉRIEL ET MÉTHODE.....	29
4.1. Objectifs du projet.....	30
4.2. Pâtes utilisées .....	30
4.3. Méthodologie .....	30
4.3.1. Pré-traitement avec agent chélatant .....	31
4.3.2. Détermination de la concentration de la suspension de $Mg(OH)_2$ .....	32
4.3.3. Blanchiment .....	32
4.3.3.1. Blanchiment conventionnel.....	33
4.3.3.2. Blanchiment avec $Mg(OH)_2$ .....	34
4.3.4. Arrêt de la réaction de blanchiment .....	34
4.3.4.1. Étude des paramètres environnementaux.....	34
4.4. Caractérisations .....	34
4.4.1. Analyses de la liqueur résiduelle.....	35

4.4.1.1. Détermination du taux $H_2O_2$ résiduel.....	35
4.4.1.2. Détermination de la demande cationique .....	35
4.4.1.3. Lignine dissoute .....	36
4.4.2. Analyse des pâtes blanchies .....	36
4.4.2.1. Détermination de la blancheur ISO .....	36
4.4.2.2. Détermination de la concentration d'encre résiduelle.....	37
4.4.2.3. Propriétés mécaniques.....	37
4.4.2.4. Détermination du taux d'acides carboxyliques .....	38
4.4.2.5. Détermination du contenu en matières extractibles .....	38
4.4.2.6. Contenu en Mg et en Na dans les pâtes blanchies et les effluents .....	39
4.4.3. Analyses des paramètres environnementaux .....	39
4.4.3.1. Lavage de Wong .....	39
4.4.3.2. Analyse des effluents .....	40
CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION : OPTIMISATION .....	41
5.1. Pâte TMP de résineux .....	41
5.1.1. Premières séries de blanchiment : comparaison NaOH / $Mg(OH)_2$ .....	41
5.1.2. Variation de la concentration de $Mg(OH)_2$ .....	43
5.1.3. Variation de la concentration de $Na_2SiO_3$ .....	45
5.2. Pâte CTMP de feuillus .....	47
5.2.1. Premières séries de blanchiment : comparaison NaOH / $Mg(OH)_2$ .....	47
5.2.2. Variation de la concentration en $Mg(OH)_2$ .....	49
5.2.3. Variation de la concentration en silicate .....	51
5.3. Pâte désencrée .....	53
5.3.1. Premières séries de blanchiment : comparaison NaOH / $Mg(OH)_2$ .....	53
5.3.2. Variation de la concentration en $Mg(OH)_2$ .....	56
5.3.3. Variation de la concentration en silicate .....	59
5.4. Liqueurs optimisées .....	61
5.5. Variation du temps de réaction .....	62
5.6. Variation de la consistance.....	63



5.7. Conditions préconisées.....	65
CHAPITRE 6 RÉSULTATS ET DISCUSSION : CARACTÉRISATION.....	66
6.1. Rendement.....	66
6.2. Propriétés chimiques .....	67
6.2.1. pH initial et final de la liqueur de blanchiment.....	67
6.2.2. Acides carboxyliques, matières extractibles et lignine dissoute .....	68
6.2.3. Bilan du magnésium et du sodium.....	70
6.2.3.1. Exemple de calcul : pâte TMP avec NaOH .....	71
6.3. Propriétés mécaniques et optique.....	72
CHAPITRE 7 RÉSULTATS ET DISCUSSION : ENVIRONNEMENT .....	74
7.1. Demande chimique en oxygène (DCO) .....	75
7.2. Demande biochimique en oxygène sur cinq jours (DBO <sub>5</sub> ).....	77
7.3. Matières en suspension (MES), solides dissous (SD) et solides totaux (ST) ..	78
7.4. Carbone organique total (COT) .....	81
7.5. Résultats globaux .....	82
7.5.1. Indice de biodégradabilité.....	83
CHAPITRE 8 CONCLUSION GÉNÉRALE .....	85
8.1. Réduction des produits chimiques .....	85
8.2. Propriétés chimiques et physiques .....	86
8.3. Amélioration de la qualité des effluents .....	87
8.4. Hypothèse du mécanisme de blanchiment .....	90
8.5. Mg(OH) <sub>2</sub> ou NaOH .....	92
ANNEXE 1 ANALYSE DES MÉTAUX PAR FUSION DES CENDRES.....	94
BIBLIOGRAPHIE .....	95

## LISTE DES TABLEAUX

TABLERAU 2.1	Composition type des bois de résineux et de feuillus d'Amérique du Nord (% masse). ....	7
TABLERAU 3.2	Paramètres environnementaux à observer dans le cadre de la réglementation provinciale et fédérale.....	23
TABLERAU 4.1	Teneur en métaux des pâtes pré-traitées au DTPA.....	31
TABLERAU 4.2	Détermination de la concentration de $Mg(OH)_2$ de la suspension.....	32
TABLERAU 4.3	Composition de la liqueur de blanchiment des deux premières séries. ....	33
TABLERAU 4.4	Facteur de dilution de la liqueur résiduelle pour la demande cationique.....	36
TABLERAU 5.1	Variation de la demande cationique et de la concentration en peroxyde résiduel selon la concentration en $H_2O_2$ et de l'alcali d'une pâte TMP. ....	43
TABLERAU 5.2	Variation de la demande cationique et de la concentration en $H_2O_2$ résiduel selon la concentration en $Mg(OH)_2$ de deux pâtes TMP.....	45
TABLERAU 5.3	Variation de la demande cationique et de la concentration en $H_2O_2$ résiduel selon les concentrations en $Na_2SiO_3$ et en $Mg(OH)_2$ de la pâte TMP 2.....	47
TABLERAU 5.4	Variation de la demande cationique et de la concentration en peroxyde résiduel selon la concentration en $H_2O_2$ et de l'alcali d'une pâte CTMP. ....	49
TABLERAU 5.5	Variation de la demande cationique et de la concentration en peroxyde résiduel selon la concentration en $Mg(OH)_2$ de la pâte CTMP 2.....	51
TABLERAU 5.6	Variation de la demande cationique et de la concentration en $H_2O_2$ résiduel selon les concentrations en $Na_2SiO_3$ et en $Mg(OH)_2$ de la pâte CTMP 2.....	53
TABLERAU 5.7	Variation de la demande cationique et de la concentration en $H_2O_2$ selon la concentration initiale en $H_2O_2$ et de l'alcali d'une pâte désencrée.....	56
TABLERAU 5.8	Variation de la demande cationique et de la concentration en $H_2O_2$ résiduel selon la concentration en $Mg(OH)_2$ de la pâte désencrée. ....	58
TABLERAU 5.9	Variation de la demande cationique et de la concentration en $H_2O_2$ selon les concentrations en $Na_2SiO_3$ et en $Mg(OH)_2$ de la pâte désencrée.....	61
TABLERAU 5.10	Composition des liqueurs de blanchiment après optimisation.....	61

TABLEAU 5.11	Effet de la variation du temps de rétention sur les pâtes TMP, CTMP et désencrée avec l'utilisation de $Mg(OH)_2$ .	62
TABLEAU 5.12	Effet de la variation de la consistance sur les pâtes.	65
TABLEAU 6.1	Comparaison des pH initiaux et finaux lors du blanchiment.	67
TABLEAU 6.2	Propriétés chimiques des pâtes blanchies.	68
TABLEAU 6.3	Bilan du Mg et du Na après blanchiment	70
TABLEAU 6.4	Propriétés physiques et optique des pâtes à 20% de consistance.	72
TABLEAU 7.1	DCO des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.	75
TABLEAU 7.2	$DBO_5$ des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.	77
TABLEAU 7.3	SD des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.	79
TABLEAU 7.4	COT des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.	81
TABLEAU 7.5	Compilation des paramètres environnementaux des effluents totaux.	83
TABLEAU 7.6	Indice de biodégradabilité des effluents totaux.	84
TABLEAU 8.1	Taux de réduction des paramètres environnementaux avec l'utilisation de $Mg(OH)_2$ rapport au blanchiment conventionnel.	87
TABLEAU 8.2	Effet théorique de la source d'alcalinité de la liqueur de blanchiment sur la DCO.	89

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 2.1	Effet du pH sur la dissociation de $H_2O_2$ . ....	9
FIGURE 2.2	Mécanisme du clivage de la cinnamaldéhyde par $H_2O_2$ . ....	10
FIGURE 2.3	Mécanisme de la formation de la méthoxyhydroquinone par l'oxydation du $H_2O_2$ en milieu alcalin de l'acétoguaiacone. ....	10
FIGURE 2.4	Le diéthylènetriaminepentaacétate de sodium (DTPA). ....	11
FIGURE 4.1	Schéma détaillé du projet. ....	29
FIGURE 5.1	Variation de la blancheur selon la concentration en $H_2O_2$ et de l'alcali d'une pâte TMP. ....	42
FIGURE 5.2	Variation de la blancheur selon la concentration en $Mg(OH)_2$ de deux fournitures de pâte TMP. ....	44
FIGURE 5.3	Variation de la blancheur selon la concentration en $Mg(OH)_2$ et de la concentration en $Na_2SiO_3$ de la pâte TMP 2. ....	46
FIGURE 5.4	Variation de la blancheur selon la concentration en $H_2O_2$ et de l'alcali d'une pâte CTMP. ....	48
FIGURE 5.5	Variation de la blancheur selon la concentration en $Mg(OH)_2$ de la pâte CTMP 2. ....	50
FIGURE 5.6	Variation de la blancheur selon la concentration en $Mg(OH)_2$ et de la concentration en silicate de sodium de la pâte CTMP 2. ....	52
FIGURE 5.7	Variation de la blancheur selon la concentration en $H_2O_2$ et de l'alcali d'une pâte désencrée. ....	54
FIGURE 5.8	Variation d'ERIC selon la concentration en $H_2O_2$ et de l'alcali de la pâte désencrée. ....	55
FIGURE 5.9	Variation de la blancheur selon la concentration en $Mg(OH)_2$ sur la pâte désencrée. ....	57
FIGURE 5.10	Variation d'ERIC selon la concentration en $Mg(OH)_2$ sur la pâte désencrée. ....	58
FIGURE 5.11	Variation de la blancheur selon la concentration en $Mg(OH)_2$ et de la concentration en silicate de sodium de la pâte désencrée. ....	59
FIGURE 5.12	Variation d'ERIC selon la concentration en $Mg(OH)_2$ et la concentration en $Na_2SiO_3$ de la pâte désencrée. ....	60
FIGURE 5.13	Effet de la variation de la consistance sur la blancheur des pâtes. ....	64
FIGURE 6.1	Rendement de blanchiment des pâtes. ....	66
FIGURE 7.1	DCO totale des pâtes blanchies. ....	76
FIGURE 7.2	DBO <sub>5</sub> totale des pâtes blanchies. ....	78

FIGURE 7.3	SD totaux des pâtes blanchies.....	80
FIGURE 7.4	COT total des pâtes blanchies.....	82
FIGURE 8.1	Élimination d'un chromophore de type quinone par l'ion hydroxyde. ....	91
FIGURE 8.2	Élimination d'une quinone-stilbène par l'ion perhydroxyle. ....	92

## LISTE DES ÉQUATIONS

$H_2O_2 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HOO^-$ [2.1] .....	8
$H_2O_2 + HO^- \longrightarrow HOO^- + H_2O$ [2.2] .....	8
$HOO^- \longrightarrow HO^- + \frac{1}{2}O_2$ [2.3] .....	9
$H_2O_2 + M^{n+} \longrightarrow M^{(n+1)+} + HO^- + HO^\cdot$ [2.4] .....	10
$HOO^- + M^{(n+1)+} + HO^- \longrightarrow M^{n+} + H_2O + O_2^- \cdot$ [2.5] .....	10
$M^{(n+1)+} + O_2^- \longrightarrow O_2 + M^{n+}$ [2.6] .....	10
$O_2^- + HO^\cdot \longrightarrow O_2 + HO^-$ [2.7] .....	10
$Na_2S_2O_5 \longrightarrow 2Na^+ + S_2O_5^{2-}$ [2.8] .....	13
$S_2O_5^{2-} + H_2O \longrightarrow 2HSO_3^-$ [2.9] .....	13
$2HSO_3^- + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2SO_4$ [2.10] .....	13
$H_2SO_4 + Mg(OH)_2 \longrightarrow 2H_2O + MgSO_4$ [2.11] .....	13
$\frac{k}{s} = \frac{\left(1 - \frac{B}{100}\right)^2}{2\left(\frac{B}{100}\right)}$ [2.12] .....	17
$\frac{B}{100} = 1 + \left(\frac{k}{s}\right) - \sqrt{2\left(\frac{k}{s}\right) + \left(\frac{k}{s}\right)^2}$ [2.13] .....	17
$Opacité = \frac{R_0}{R_\infty}$ [2.14] .....	18
$Matière\ organique + O_2 \xrightarrow{Bactéries} CO_2 + H_2O + biomasse$ [3.1] .....	25
$Matière\ organique + Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{Ag^+, H^+} CO_2 + H_2O + Cr^{3+}$ [3.2] .....	26

## LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

ATCPP	Association technique canadienne des pâtes et papiers
Al	Aluminium
adt	tonne de pâte séchée à l'air « air dry tonne »
Ca	Calcium
COHA	Composés organiques halogénés absorbables
COT	carbone organique total
Cu	Cuivre
CTMP	pâte chimico-thermomécanique
DBO <sub>5</sub>	demande biochimique en oxygène sur cinq jours
DCO	demande chimique en oxygène
DTPA	diéthylènetriaminepentaacétate de sodium
CL <sub>50</sub>	concentration létale 50
ERIC	concentration effective d'encre résiduelle
Fe	fer
g	gramme
g/m <sup>2</sup>	gramme par mètre carré
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxyde d'hydrogène
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy
km	kilomètre
kPa	kilopascal
kPa•m <sup>2</sup> /g	kilopascal mètre carré par gramme
L	litre
LD	limite de détection
Mn	manganèse
Mg	magnésium
Mg(OH) <sub>2</sub>	hydroxyde de magnésium
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des pêches
MES	matières en suspension

m	mètre
mL	millilitre
mmol/kg	millimole par kilogramme
mN	millinewton
mN•m <sup>2</sup> /g	millinewton mètre carré par gramme
N	Normalité
Na	sodium
NaOH	hydroxyde de sodium
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	silicate de sodium
NB	pâte non-blanchie
Poly-DADMAC	polychlorure de diallyl-dyméthylammonium
REFPP	Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers
RFPP	Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers
RTA	ratio total alcali
SEPM	groupe sapin-épinettes-pin gris-mélèze
SD	solides dissous
ST	solides totaux
TMP	pâte thermomécanique



# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

L'industrie des pâtes et papiers a connu de nombreux changements au cours des dernières décennies. Tant au niveau du choix de la matière première, des procédés de mise en pâte, du blanchiment, de la consommation en eau et des procédés de traitement des rejets, l'industrie a dû s'adapter pour répondre aux exigences des gouvernements et réduire son impact dans l'environnement.

Actuellement, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est, entre autre, utilisé comme agent de blanchiment des pâtes mécaniques, dites à haut rendement. Il permet d'atteindre les niveaux de blancheur désirés des papiers à valeurs ajoutées tout en respectant les normes environnementales. Les pâtes désencrées utilisées dans la fabrication des papiers journaux sont blanchies à l'hydrosulfite de sodium. De nombreux travaux de recherches ont été et sont faits afin de comprendre et d'améliorer le procédé de blanchiment au  $H_2O_2$  [1,2,3].

### 1.1. Problématique

Ces années-ci, l'industrie papetière canadienne doit surmonter plusieurs difficultés. Que ce soit au niveau des coûts de production et d'énergie ou de la difficulté d'approvisionnement en fibres vierges, les usines doivent demeurer concurrentes vis-à-vis les autres pays si elles veulent rester en opération.

Plusieurs facteurs, tant au point de vue économique qu'environnemental, créent un climat d'incertitude dans l'industrie canadienne. Au Québec, par exemple, plusieurs usines sont âgées et de plus petite taille qu'ailleurs en Amérique du nord. Il en résulte une compétitivité plus difficile face aux marchés étrangers. De plus, avec la valeur élevée du dollar canadien, le coût de l'énergie et les coûts de la fibre, il est très difficile

de mettre en place des projets d'investissement pour rajeunir ces usines [4]. En 2007 et 2008, plusieurs usines canadiennes ont fermé leurs portes, entre autre, suite à la hausse du dollar canadien et les pertes de rentabilité.

Dans un autre ordre d'idées, le rapport Coulombe sur la gestion des forêts québécoises (2005) rapporte que les arbres exploités en forêt sont de plus en plus petits. Pour le groupe sapin-épinette-pin gris-mélèze (SEPM), les volumes marchands de bois sur pied ont chuté de 8,3 % entre les deux derniers inventaires décennaux (comparaison des périodes 1978 - 1989 et 1992 - 2002). Dans ce rapport, il est écrit : « la Commission est d'avis qu'on assiste à une surexploitation ligneuse des forêts du Québec et que cette surexploitation est directement associée au fait que les aménagements sylvicoles, pour une large part, ne sont pas faits de façon adéquate » [5].

En 2005, il a été recommandé que la possibilité ligneuse pour le groupe SEPM soit réduite de 20 % [6], ce qui signifie à la fois une diminution de l'approvisionnement en bois dans les scieries et une diminution d'apport en fibres vierges pour l'industrie des pâtes et papiers. Les papetières doivent donc trouver une autre source de fibres pour maintenir leurs productions.

## **1.2. Recyclage au Québec**

Le recyclage des papiers a plusieurs avantages. En plus de réduire les volumes de déchets domestiques destinés à l'enfouissement, les vieux papiers et cartons sont une matière première pour l'industrie papetière. Ils sont une source de fibres post-consommation entrant dans la fabrication de plusieurs grades de papiers. Par exemple, les pâtes désencrées de vieux journaux et magazines sont utilisées pour la fabrication de nouveaux papiers journaux. La fabrication du papier à partir de ces matières permet une réduction de 25 % de l'énergie par rapport à un papier fait à partir de fibres vierges. L'utilisation des papiers recyclés permet aussi de préserver la

ressource naturelle et de réduire l'impact environnemental lié à la production de papier à partir de fibres vierges [7].

La fabrication du papier journal nécessite un fort pourcentage de fibres recyclées, les états américains exigent, à l'aide de lois, que les papiers journaux qu'ils achètent contiennent un certain pourcentage de ces fibres, qui varie selon l'état américain. Environ 63 % des expéditions de papiers journaux fabriqués au Québec en 2006 étaient à destination des États-Unis [8], le Québec doit donc s'approvisionner en fibres recyclées pour répondre à la demande. Comme la récupération des vieux papiers et cartons québécois ne suffit pas à combler le besoin en fibres recyclées, une grande quantité de cette matière doit être importée des États-Unis. La valeur marchande à la hausse et les coûts du transport des fibres recyclées sont alors des éléments qui viennent réduire les profits des usines québécoises et canadiennes.

L'Association des produits forestiers du Canada, dans son *Rapport sur le développement durable 2007*, rapporte que 49 % de tous les papiers et emballages à base de papier consommés au Canada en 2006 étaient recyclés, alors que ce pourcentage était d'environ 28 % en 1990. Selon ce rapport, le taux de récupération du papier visé d'ici 2010 serait de 55% pour le Canada [9].

Dans un même ordre d'idée, la *Politique québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008*, dévoilée en 1998, demande aux municipalités régionales de mettre en place un plan de gestion des matières résiduelles où l'objectif global est de mettre en valeur 65 % des 7,1 millions de tonnes de matières résiduelles pouvant être mises en valeur annuellement. Fixé pour l'année 2008, cet objectif concerne à la fois les municipalités, les industries, les commerces, les institutions et les entreprises de construction, rénovation et démolition. Ainsi, pour les municipalités, l'objectif pour le recyclage des papiers et cartons est de 60 %. Selon les données fournies par Recyc-Québec, en 2006, 80 % de la matière récupérée lors de la collecte sélective québécoise était composée de papiers et cartons. Ceci correspond à un taux de récupération de 75 % pour l'ensemble

des papiers et cartons de la collecte sélective [10], qui constitue un dépassement de 15 % à l'objectif dans le cas des papiers et cartons.

Le taux de récupération des papiers et cartons a été de 45 % dans les secteurs industriel, commercial, institutionnel, de la construction, de la rénovation et de la démolition en 2006 [7]. Il reste donc des efforts à faire pour atteindre l'objectif, fixé à 70 %. En d'autres termes, cela signifie qu'il reste encore trop de papiers et cartons qui vont à l'enfouissement.

### **1.3. Développement durable**

L'expression « développement durable » a été répandue suite à la présentation du rapport Brundtland « Notre avenir à tous », un document produit par la Commission des Nations Unies sur l'environnement et le développement en 1987. Il se définit comme suit : « Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. » Ce concept de développement durable fait intervenir trois préoccupations : maintenir l'intégrité de l'environnement, assurer l'équité sociale et viser l'efficacité économique [11]. Au Québec, en 2006, la *Loi sur le Développement durable* a été adoptée à l'Assemblée nationale. Cette loi encadre les actions du gouvernement en leur intégrant le concept du « Développement durable ».

### **1.4. Surveillance environnementale**

Les industries, papetières et autres, doivent constamment dévoiler leurs performances environnementales aux instances gouvernementales et au grand public. Dans cette optique, elles doivent sans cesse s'améliorer de façon à réduire, voire éliminer, leurs impacts dans l'environnement.

Depuis le 31 décembre 2003, toutes les industries papetières québécoises doivent détenir une « Attestation d'assainissement », exigée par le Ministère du développement durable, de l'environnement et des pêches (MDDEP) au Québec. Avant 2003, elles détenaient un « Certificat d'autorisation », un permis qui leur permettait d'exploiter leurs installations. Cette attestation établit les conditions environnementales sous lesquelles l'établissement industriel doit exploiter et permet également de définir les cibles de réduction des rejets de contaminants dans l'environnement (air, eau, sol). Dans cette attestation, on y trouve les normes de rejet, d'émission et de dépôt ainsi que les obligations de contrôle, de mesure et d'analyse édictées dans le *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers* et dans le *Règlement sur la qualité de l'atmosphère*. Elle exige de caractériser les émissions atmosphériques, les déchets de fabrique, les effluents et les effluents finaux ainsi que les autres eaux usées rejetées dans l'environnement. Elle est plus spécifique que l'ancien Certificat d'autorisation [12,13] et est par conséquent mieux adaptée au concept de développement durable.

### **1.5. Projet de maîtrise**

Au cours de la dernière décennie, des chercheurs se sont intéressés à différentes sources d'alcalinité qui pourraient être utilisées lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en remplacement de l'hydroxyde de sodium. L'une d'entre elle, l'hydroxyde de magnésium, permettrait d'obtenir des avantages aux niveaux économique et environnemental [2,14].

En tenant compte des nouvelles réalités sur l'approvisionnement en fibres et dans une optique d'amélioration continue et de réduction de l'impact environnemental, l'efficacité de la nouvelle source d'alcalinité lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène a été évaluée sur trois types de pâtes. De ces pâtes, deux sont faites de fibres vierges et l'autre de fibres post-consommation : une pâte thermomécanique de résineux, une pâte chimico-thermomécanique de feuillus et une pâte désencrée. Dans cette étude, ce sont les papiers à valeur ajoutée qui ont été ciblés.

## CHAPITRE 2

### BLANCHIMENT

Avant de fabriquer un papier, une pâte doit généralement subir une ou plusieurs étapes de blanchiment, en fonction du type de pâte et du type de papier désiré. En effet, les imprimeurs ont des demandes spécifiques quant au niveau de blancheur du papier qu'ils achètent. La tendance actuelle du marché est au papier toujours plus blanc qui coûte moins cher.

Plusieurs agents de blanchiment peuvent être utilisés pour blanchir les pâtes. Dans le cas des pâtes chimiques, le but recherché est de solubiliser la lignine afin de l'éliminer. La lignine, est un polymère riche en groupements chromophores et réagit avec les agents physicochimiques tels que la lumière et l'oxygène et devient friable au cours du temps. En l'éliminant, le papier peut atteindre des niveaux de blancheur élevés et des forces mécaniques supérieures, ce qui en fait également un papier qui conserve ses propriétés dans le temps. Les principaux agents de blanchiment pour ce type de pâte sont le bioxyde de chlore, l'oxygène, l'ozone, et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) [15].

Le blanchiment des pâtes mécaniques, à haut rendement, a pour but de modifier les groupements chromophores de la lignine sans toutefois les extraire de la pâte. Quant aux matières extractibles, un certain pourcentage est extrait cours du blanchiment. Ces substances très riches en électrons  $\pi$  causent la coloration du papier. Lors du blanchiment des pâtes mécaniques, il est souhaitable de conserver un maximum de rendement en pâte blanchie. Il n'y a donc aucun intérêt à éliminer la lignine de la pâte mécanique.

Au cours d'un blanchiment réducteur (avec l'hydrosulfite de sodium), les groupements carbonyles sont réduits en groupements alcool et de faibles gains de blancheur sont obtenus (au maximum 10 points). Le blanchiment oxydant (avec  $H_2O_2$ ), lui, transforme entre autre les groupements carbonyles en groupements acides carboxyliques et permet

d'atteindre des niveaux supérieurs de blancheur (10 à 15 points en général) par rapport au blanchiment réducteur [15].

## 2.1. Pâtes mécaniques

Les procédés thermomécanique et chimico-thermomécanique sont des procédés de mise en pâte à haut rendement. Lors du procédé de mise en pâte thermomécanique, les copeaux sont chauffés à des températures supérieures à 100°C et réduits en pâtes dans des raffineurs à hautes températures. Ce procédé est en général utilisé pour les résineux. Le procédé de mise en pâte chimico-thermomécanique est semblable au précédent à l'exception que les copeaux de bois subissent au préalable une étape d'imprégnation chimique (généralement avec du sulfite de sodium et de l'hydroxyde de sodium). Il est surtout utilisé pour les feuillus et le rendement de mise en pâte est d'environ 86 % à 92 % ce qui est environ 3 % à 5 % moins élevé que le procédé précédent.

La composition chimique d'un bois diffère selon l'espèce, la région et la saison. Ainsi, le contenu en cellulose et en lignine ne sera pas le même chez les feuillus et les résineux. Le tableau 2.1 donne un aperçu de la composition des feuillus et des résineux d'Amérique du Nord [16].

**TABEAU 2.1 Composition type des bois de résineux et de feuillus d'Amérique du Nord (% masse).**

Composition	Résineux	Feuillus
Cellulose	45 à 50 %	40 à 50 %
Lignine	25 à 35 %	18 à 25 %
Hémicellulose (galactoglucomannane)	20 à 25 %	2 à 5 %
Hémicellulose (xylane)	5 à 10 %	15 à 30 %
Matières extractibles	3 à 8 %	1 à 5 %
Cendres	0,2 à 0,5 %	0,4 à 0,8 %

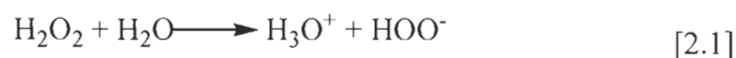
Étant donné que les procédés de mise en pâte mécanique sont à rendement élevé avec un minimum de perte de matière, la composition chimique des pâtes thermomécaniques de résineux (TMP) et des pâtes chimico-thermomécaniques (CTMP) de feuillus demeure semblable à celui du bois original [17].

En règle générale, les pâtes de résineux ont une teneur similaire ou légèrement moins élevée que les feuillus en cellulose, mais contiennent un peu plus de lignine et de matières extractibles. La composition en hémicellulose est également différente. Ceci entraîne nécessairement des variations lors du blanchiment.

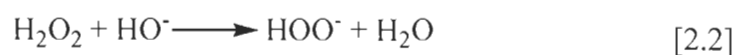
En plus de l'espèce et de la composition chimique du bois, plusieurs facteurs influencent la blancheur d'une pâte vierge. L'âge des copeaux, l'alcalinité très élevée et de hautes températures ont des effets négatifs sur la blancheur tandis que l'augmentation de la consistance d'une pâte y est favorable.

## 2.2. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est utilisé comme agent de blanchiment des pâtes mécaniques [18]. Il forme un acide faible en solution aqueuse, comme le présente l'équation 2.1 :

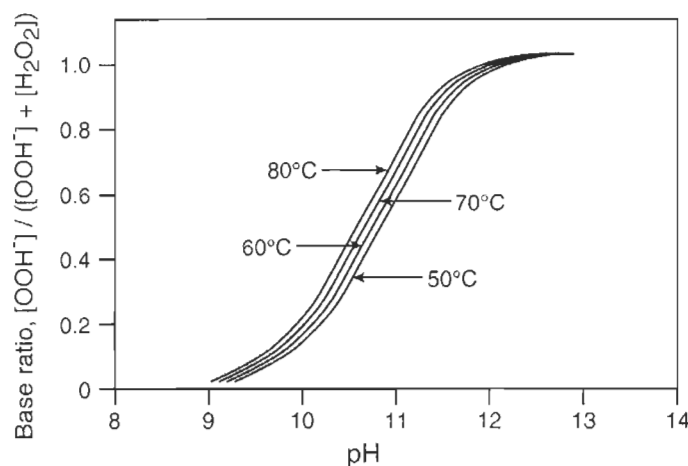


L'agent blanchissant du  $\text{H}_2\text{O}_2$  est l'ion perhydroxyle ( $\text{HOO}^-$ ). En milieu alcalin, la formation de cet ion est favorisée. La réaction 2.2 montre la formation de  $\text{HOO}^-$  en milieu alcalin.





La dissociation de cet ion augmente en fonction du pH et de la température. À la figure 2.1, à une température de 70°C, la concentration en anion  $\text{HOO}^-$  est optimale aux environs du pH 11 [18].

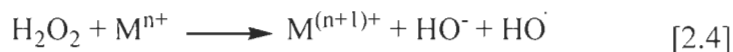


**FIGURE 2.1** Effet du pH sur la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

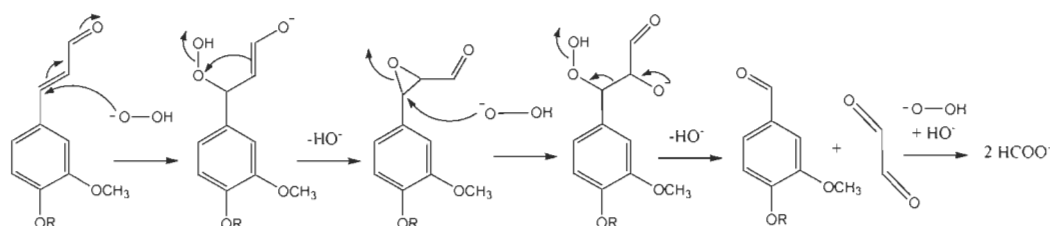
Cet ion peut toutefois atteindre sa concentration maximale à un pH plus élevé, mais ceci n'est pas avantageux. En effet, un milieu trop alcalin peut décomposer l'ion avec une formation d'oxygène. Cet oxygène contribue à la perte de blancheur de la pâte en la faisant noircir. Il est donc important d'optimiser les conditions d'alcalinité lors du blanchiment. La réaction 2.3 présente la production d'oxygène en milieu alcalin fort [18].



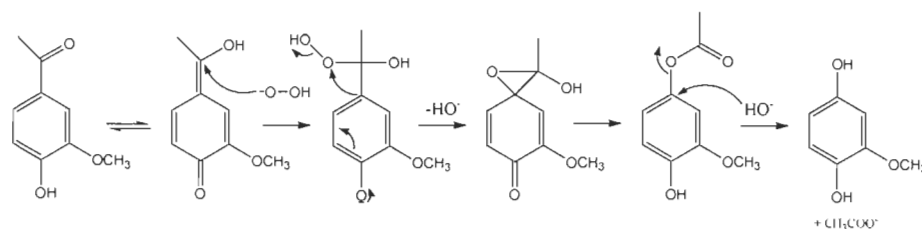
La présence de certains métaux de transition comme le fer (Fe), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le chrome (Cr) et le nickel (Ni) catalyse la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les métaux Mn et Fe sont naturellement présents dans le bois. Selon la concentration en ions métalliques, la consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être plus élevée sans toutefois améliorer le niveau de blancheur. Les réactions 2.4 à 2.7 décrivent la dégradation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence des métaux de transition [18].



L'anion perhydroxyle oxyde certains groupements chromophores de la lignine qui sont responsables de la coloration de la pâte, sans toutefois solubiliser la lignine. Ces groupements, riches en électrons, ont de multiples possibilités de conjugaison entre eux, en fonction des espèces de bois et des groupements présents. Par exemple, ces groupements peuvent être des doubles liaisons éthyléniques, des fonctions carbonyles, des noyaux phénoliques et des quinones. Lors du blanchiment, les chaînes latérales carbonylées sont les principales fonctions modifiées, et certains noyaux phénoliques peuvent être oxydés en quinones [15]. Les deux figures qui suivent décrivent les mécanismes susceptibles de se produire, à partir de carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés : à la figure 2.2, la réaction de l'ion perhydroxyle se produit sur un aldéhyde, tandis qu'à la figure 2.3, elle se produit sur une cétone [19].



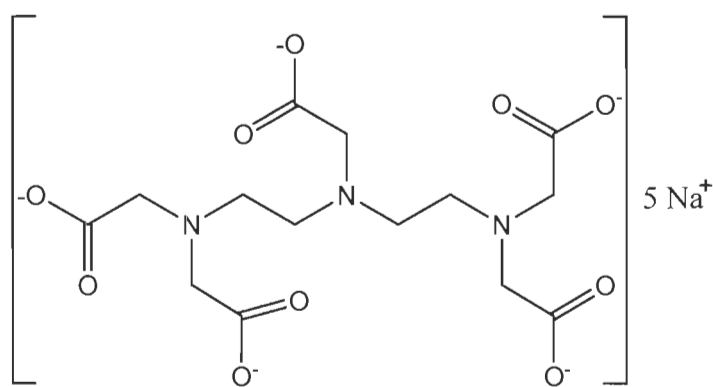
**FIGURE 2.2 Mécanisme du clivage de la cinnamaldéhyde par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .**



**FIGURE 2.3 Mécanisme de la formation de la méthoxyhydroquinone par l'oxydation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu alcalin de l'acétoguaiacone.**

### 2.2.1. Pré-traitement avec agent chélatant

Comme il a été décrit à la section précédente, la présence de métaux de transition dans la pâte peut entraîner la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans le but de réduire au minimum la teneur en métaux de transition présents dans la pâte, une étape de chélation est fortement recommandée avant le blanchiment afin de minimiser la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un des agents chélatants généralement utilisés dans l'industrie des pâtes et papiers est le diéthylènetriaminepentaacétate de sodium (DTPA) (figure 2.4) [20].



**FIGURE 2.4 Le diéthylènetriaminepentaacétate de sodium (DTPA).**

Le DTPA est un ligand multidentate : les électrons des atomes d'oxygène et les paires d'électrons libres des atomes d'azote sont les 8 ligands pouvant interagir avec les métaux de transition. Il se complexe très facilement et fortement avec le Mn et il est peu efficace avec le Fe. La réaction de chélation se produit généralement en milieu moyennement acide (pH entre 4 et 6) et peut être efficace jusqu'à un pH de 7 à 8 avec le Mn. Ce complexe est hydrosoluble et s'élimine donc facilement dans le filtrat lorsque la pâte est épaissie [18,20].

### 2.2.2. L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) est une base forte en solution aqueuse et se dissocie totalement. Lors du blanchiment au  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il fournit l'alcalinité nécessaire à la production de l'ion perhydroxyle (pH généralement compris entre 10,5 et 11,5). Cette

alcalinité favorise également l'hydrolyse des molécules organiques à longue chaîne en plus petites [21]. Ceci a pour conséquence de diminuer le rendement de la pâte blanchie et d'augmenter la charge en  $\text{DBO}_5$  et DCO à l'effluent puisque des substances colloïdales et dissoutes se retrouvent en phase aqueuse [22].

Le milieu alcalin (pH de 10 à 11) favorise les réactions de déacétylation, entraîne la libération d'acide acétique et des réactions de déméthylation conduisant à la formation de méthanol. La dissolution de la lignine et des sucres est également favorisée par le milieu alcalin. De plus, la présence du  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente la production de ces composés [23].

### **2.2.3. Hydroxyde de magnésium**

L'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) est faiblement soluble en milieu aqueux, il possède une solubilité molaire de  $1,2 \times 10^{-4}$  mol/L [24]. Il est commercialement disponible sous forme de suspension composée à environ 60% de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et 40% d'eau. En solution aqueuse, il est un alcali plus faible que NaOH, et son utilisation lors du blanchiment devrait être profitable aux niveaux environnemental et économique.

Il a été démontré par He et al. [2] que la faible solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  permettait de conserver des conditions d'alcalinité moyenne relativement constante tout au long de la réaction de blanchiment d'une pâte TMP. Cette faible solubilité contribue à réduire la turbidité et la dissolution de composés organiques dans le filtrat de blanchiment. Ainsi, un meilleur rendement de la réaction et un filtrat ayant une DCO plus faible sont obtenus. La diminution de la turbidité du filtrat s'explique par le cation divalent magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) qui se lie à la surface des substances colloïdales chargées négativement et qui agglomère sur les fibres. D'autre part, Wong et al. [25] ont conclu qu'une augmentation de la charge en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'améliorait pas la blancheur et contribuait à augmenter la dissolution de la pâte TMP.

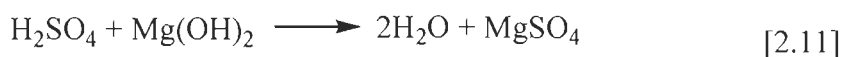
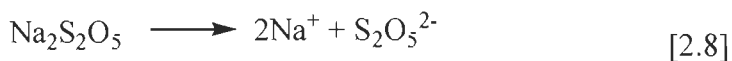
### 2.2.4. Silicate de sodium

Le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) est employé pour stabiliser le  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu alcalin. Il permet également de séquestrer les ions métalliques et tamponner le milieu réactionnel. Son apport théorique en ions  $\text{HO}^-$  est de 11,5 % de la concentration appliquée [18]. Bien que son rôle soit nécessaire, il contribuerait à la demande cationique (10 à 20%) [26]. De plus, lors de la fabrication du papier, il peut causer des dépôts indésirables sur le papier.

Des travaux sur une pâte TMP ont démontré que l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a permis de stabiliser le  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec des concentrations inférieures en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  que celles utilisées lors du blanchiment conventionnel [1]. Il pourrait donc être possible de réduire sa concentration lors du blanchiment.

### 2.3. Arrêt du blanchiment : neutralisation de la pâte

Lorsque le temps de rétention de blanchiment est écoulé, la pâte a été amenée à une consistance de 1 % où le pH de la suspension est abaissé aux environs de 5,5. Cette diminution de pH permet à la fois d'arrêter la réaction de blanchiment en éliminant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel dans la pâte et de neutraliser l'alcalinité du milieu qui est favorable au noircissement de la pâte. Au cours de cette étape, le métabisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) est utilisé pour éliminer le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et réagit selon les équations 2.8 à 2.11.



## 2.4. Analyses

### 2.4.1. Demande cationique

La demande cationique est causée par la présence de résidus anioniques. Ces résidus sont des substances colloïdales et dissoutes dispersées de moins de 1 micromètre qui sont chargées négativement. Les polymères peuvent également faire partie de cette catégorie [27]. Les travaux de Bräuer et al. [26] ont montré que la réaction de blanchiment serait responsable de la majeure partie des résidus anioniques. Selon leurs travaux de recherche, 80 % à 90 % de la demande cationique proviendrait du blanchiment, tandis que 10 % à 20 % serait causée par le  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Dans d'autres travaux, il a été démontré que la lignine oxydée et dissoute lors du blanchiment d'une pâte TMP contribuait grandement à la demande cationique, et que cela augmentait en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'alcalinité [22,28]. La présence d'acides pectiques (acides galacturoniques) contribuerait également à la demande cationique [23].

La présence de résidus anioniques n'est pas souhaitable puisque ceux-ci peuvent réagir avec les polymères, par exemple les agents de rétention, qui sont ajoutés lors de la fabrication du papier. Il faut alors ajouter plus de polymère pour contrer cette réaction non désirée ce qui entraîne des coûts supplémentaires [27]. Lors du blanchiment au  $\text{H}_2\text{O}_2$ , l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme source d'alcalinité permettrait de réduire la demande cationique. En effet, les travaux de He et al. [29] ont démontré que le blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a permis de réduire de 50 % à 60 % la formation de résidus anioniques en comparaison avec le blanchiment conventionnel sur une pâte TMP. Selon eux, la réduction de la dissolution de la lignine oxydée et des acides pectiques de même que l'adsorption du  $\text{Mg}^{2+}$  par les acides polygalacturoniques et la lignine seraient à l'origine de la diminution des charges anioniques.

La demande cationique se mesure par titrage de la liqueur résiduelle de blanchiment avec un polyélectrolyte chargé positivement comme le polychlorure de diallyl-dyméthylammonium (poly-DADMAC).

### 2.4.2. Concentration de peroxyde d'hydrogène résiduel

La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel est obtenue par titrage iodométrique, une quantité de la liqueur résiduelle est prélevée à partir de la pâte blanchie non neutralisée. Une concentration résiduelle est importante après le blanchiment, cela permet de s'assurer que la concentration initiale était suffisante pour maximiser la réaction de blanchiment et éviter le noircissement de la pâte occasionné par le milieu alcalin. Cependant, une concentration trop élevée n'est pas avantageuse du point de vue économique. À l'inverse, une surconsommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut signifier la présence de contaminants qui le décompose, limitant la réaction de blanchiment.

Lors du blanchiment d'une pâte TMP avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme source d'alcalinité, les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel sont plus élevées que celles obtenues lors du blanchiment conventionnel [2,25]. Ainsi,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  entraînerait une moins grande formation d'anions perhydroxyle au cours de la réaction et/ou une moins grande décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une cinétique de réaction plus lente est donc à prévoir avec l'utilisation du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , comme l'ont rapporté Wang et al. [30]. Dans un autre ordre d'idée, ces concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  pourraient permettre un réemploi en usine pour un second stage de blanchiment. Cet aspect n'a cependant pas été étudié dans le cadre de ce projet.

### 2.4.3. Acides carboxyliques

Le blanchiment au  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la particularité de former des acides carboxyliques, désactivant les groupements chromophores. De plus, les acides carboxyliques à la surface des fibres favorisent leur gonflement, ce qui améliore les liaisons entre les fibres et par conséquent les forces physiques des fibres [31]. À des pH entre 5,5 et 7,0, les acides carboxyliques sont sous formes ionisés ce qui facilite le gonflement des fibres en suspension, améliorant ainsi les forces du papier [32]. Le niveau d'alcalinité est un facteur plus dominant que la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en ce qui concerne les liaisons entre

les fibres [33]. La concentration de ces groupements peut se mesurer par titrage conductimétrique [34].

#### **2.4.4. Matières extractibles**

Le blanchiment au  $H_2O_2$  conduit à une réduction des matières extractibles [18]. Les matières extractibles sont des centaines de composés chimiques différents comprenant les acides gras et résiniques, les terpènes, les glycérides, groupements phénoliques à haute masse moléculaire, alcools et plusieurs autres composés. Elles représentent environ 1 % à 5 % de la masse du bois. Le blanchiment d'une pâte mécanique favorise la dissolution des acides gras et résiniques [35]. Ces substances se retrouvent sous forme de substances colloïdales dans l'effluent ou peuvent se redéposer à la surface des fibres.

La présence de matières extractibles cause des problèmes lors de la fabrication du papier. Les matières extractibles peuvent couvrir la surface des fibres ce qui réduit la capacité de liaison entre elles [36], il y a donc une réduction des forces. La présence de dépôts sur le papier peut aussi affecter les propriétés optiques.

#### **2.4.5. Propriétés optiques**

##### **2.4.5.1. Blancheur ISO**

Le blanchiment permet de désactiver les groupements chromophores ce qui augmente le niveau de blancheur d'une pâte. Le concept de la blancheur, « brightness » en anglais, a été conçu initialement pour contrôler l'efficacité du blanchiment. La blancheur est définie comme suit : c'est une mesure de la réflectance de la lumière bleue (longueur d'onde de 457 nm) sur un échantillon à une opacité infinie. L'échantillon de référence est l'oxyde de magnésium, dont le niveau de blancheur est égal à 100 %. Plusieurs méthodes permettent de mesurer la blancheur dont la blancheur ISO [37].



Plusieurs facteurs influencent la blancheur. Par exemple, la surface de la feuille, la dimension des fibres, la concentration en groupements chromophores, les liaisons entre les fibres et la présence de polymères, encres et pigments font varier le trajet et l'intensité du faisceau lumineux. Ainsi, la lumière peut être plus ou moins absorbée et/ou diffusée dans le réseau fibreux. Les équations 2.12 et 2.13 de Kubelka-Munk mettent en évidence la relation entre l'absorption et la réflectance :

$$\frac{k}{s} = \frac{\left(1 - \frac{B}{100}\right)^2}{2\left(\frac{B}{100}\right)} \quad [2.12]$$

et

$$\frac{B}{100} = 1 + \left(\frac{k}{s}\right) - \sqrt{2\left(\frac{k}{s}\right) + \left(\frac{k}{s}\right)^2} \quad [2.13]$$

où B est la blancheur exprimée en pourcentage, « k » est le coefficient d'absorption et « s » le coefficient de diffusion de la lumière. Le coefficient de diffusion de la lumière est déterminé par la dimension des fibres et le degré de liaison entre les fibres tandis que le coefficient d'absorption de la lumière est proportionnel à la concentration en groupements chromophores. Par conséquent, le blanchiment a une grande influence sur ce dernier [37].

#### 2.4.5.2. Opacité

L'opacité d'un papier est le rapport de la réflectance diffuse mesurée à la longueur d'onde de 572 nm d'une feuille seule placée sur un support noir ( $R_0$ ) par rapport à la réflectance d'un papier à une opacité infinie ( $R_\infty$ ) [37], ce qui est présenté à l'équation 2.14.

$$Opacité = \frac{R_0}{R_\infty} \quad [2.14]$$

#### 2.4.6. Propriétés physiques

Un papier est un réseau fibreux dont les liaisons entre les fibres sont des ponts hydrogène. Ces liaisons surviennent entre une fonction hydroxyle et un oxygène (O-H...O) sur les chaînes de cellulose. Des forces de Van der Waals existent également entre les fibres [38]. De plus, la structure de la feuille, l'alignement des fibres, le type de fibres et les forces intrinsèques des fibres contribuent aux forces. Ce sont l'ensemble de ces facteurs qui sont responsables des forces mécaniques d'un papier. Le blanchiment au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore les propriétés de liaison des fibres, conduisant à la production de papiers plus lisses et plus résistants au niveau de la tension [18]. La formation d'acides carboxyliques au cours de la réaction améliore les liaisons entre les fibres [31].

La force d'un papier se mesure à l'aide de tests physiques. Trois de ces analyses sont : la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et l'indice de déchirure. Plusieurs autres méthodes permettent de caractériser d'autres forces physiques d'un papier. Selon les méthodes standards, ces tests doivent être faites dans une salle où la température est de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  et l'humidité relative de  $50 \pm 2 \%$  puisque les propriétés du papier sont influencées par la température et l'humidité [39].

##### 2.4.6.1. Longueur de rupture

La longueur de rupture est la longueur limite au-delà de laquelle une bande de papier suspendue se rompt sous son propre poids. Cette valeur est calculée à partir de la résistance à la rupture exprimée en kilogramme (kg) pour une bande de papier de 15 mm de largeur divisée par le grammage de l'échantillon, qui est exprimée en gramme par mètre carré (g/m<sup>2</sup>). La longueur de rupture en mètre (m) est alors obtenue et exprimée en

kilomètre (km). Elle est fonction des forces et du nombre de liaison entre les fibres. Ce paramètre se mesure à l'aide d'un appareil de type Instron [39].

#### **2.4.6.2. Indice d'éclatement**

La résistance à l'éclatement est la pression maximale à laquelle un papier peut résister sans se briser lorsqu'une pression perpendiculaire au plan est appliquée sur l'échantillon. Elle est exprimée en kilopascal (kPa). L'indice d'éclatement permet de relier la résistance à l'éclatement par rapport au grammage de l'échantillon. Cet indice est exprimé en kilopascal mètre carré par gramme ( $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ) et se mesure à l'aide d'un éclatomètre de type Mullen [39].

#### **2.4.6.3. Indice de déchirure**

La résistance à la déchirure est fonction de l'orientation des fibres dans le papier. Elle est définie comme étant la force requise pour poursuivre la déchirure du papier qui a initialement été amorcée. Elle est exprimée en millinewton (mN) et se mesure à l'aide d'un déchiromètre. En tenant compte du grammage de l'échantillon, l'indice de déchirure est trouvé et est exprimé en millinewton mètre carré par gramme ( $\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ). Plusieurs facteurs influencent la résistance à la déchirure dont la longueur et la force des fibres, le degré de liaison entre elles ainsi que l'orientation des fibres dans le papier [39].

#### **2.4.7. Pâte désencrée**

Les vieux papiers doivent être désencrés afin d'atteindre un niveau de qualité acceptable pour la fabrication d'un papier recyclé. Les particules d'encre sont présentes à environ 0,5 à 2% en masse dans les vieux papiers. Tout d'abord, les vieux papiers sont remis en pâte : l'ajout du NaOH, qui favorise le gonflement des fibres, et l'action mécanique de la

mise en pâte permettent le détachement des particules d'encre. Par la suite, une étape de flottation permet de retirer les particules d'encre qui ont été détachées à l'aide d'injection d'air dans la cellule de flottation et de l'addition d'un savon [40,41].

Malgré le fait que la pâte ait été désencrée, une quantité de particules d'encre et autres contaminants comme les métaux, les pigments, les adhésifs, peuvent demeurer dans la pâte. Leur présence a une grande influence sur l'étape de blanchiment et sur les propriétés optiques.

Le blanchiment conventionnel au  $H_2O_2$  permet d'atteindre des niveaux de blancheur supérieurs au blanchiment à l'hydrosulfite de sodium qui est utilisé pour la production de papiers journaux. Le blanchiment au  $H_2O_2$  est donc intéressant pour la fabrication des papiers à valeur ajoutée. Des études antérieures de blanchiment avec des générateurs de  $H_2O_2$  (perborate de sodium et percarbonate de sodium) n'ont pas permis d'améliorer les niveaux de blancheur des pâtes recyclées en comparaison avec le  $H_2O_2$  [3].

#### **2.4.7.1. Encre résiduelle**

Il est difficile voire peu possible d'élever la blancheur d'une pâte désencrée (composition de 70 % vieux journaux et 30 % vieux magazines) vers les 70 % ISO. En effet, les travaux de Leduc et al. [42] ont montré que l'élévation de la température à 80°C et de la consistance de la pâte désencrée à 20 % lors du blanchiment au  $H_2O_2$  n'ont permis d'atteindre qu'un 1,0 % ISO de plus qu'à une température de 70°C et une consistance de 12 %. Ils ont tenté de comprendre quels facteurs limitaient l'augmentation de la blancheur au moyen de la classification des fibres par le Bauer McNett et de l'hyperlavage. Ils en ont conclu que les fibres fines étaient contaminées en encre, ce qui affecterait de façon significative le coefficient d'absorption de la lumière résultant en une faible amélioration de la blancheur.

Il est possible de mesurer la quantité d'encre à la surface d'un papier. Bien que la disposition des particules d'encre ne soit pas nécessairement homogène à la fois en surface et dans le papier, la concentration effective en encre résiduelle (ERIC) peut être tout de même estimée avec précision. Elle se mesure à partir du coefficient d'absorption des équations de Kubelka-Munk à la longueur d'onde de 950 nm, où seules les particules d'encre influencent la réponse. Il n'y a donc aucune interférence avec les fibres, les pigments ou autres composantes, puisque ces derniers absorbent à des longueurs d'onde inférieures [43].

Il ne faut cependant pas prendre les résultats d'ERIC comme étant des valeurs absolues. Selon la méthode employée pour la préparation des formettes et la façon dont sont prises les lectures, la quantité d'encre mesurée peut varier. Certaines méthodes de préparation entraînent plus d'effet de lavage des particules d'encre non liées. C'est pourquoi des agents pour retenir l'encre et les fibres fines peuvent être utilisés. De plus, la concentration d'encre à la surface lisse du papier ne sera pas nécessairement la même qu'à l'endos, c'est pourquoi certains laboratoires en tiennent compte. Ainsi, les résultats obtenus d'un laboratoire à un autre peuvent être difficiles à comparer entre eux [44,45].

## CHAPITRE 3

### PARAMÈTRES ENVIRONNEMENTAUX

Le secteur des pâtes et papiers a connu de nombreuses améliorations environnementales au cours des deux décennies précédentes. Au niveau de l'assainissement des eaux industrielles, plusieurs changements ont permis de réduire à la fois la consommation en eau et le rejet de charges polluantes. Par exemple, citons l'utilisation de l'oxygène et du  $H_2O_2$  en remplacement du chlore lors du blanchiment qui ont éliminé la production de composés organiques chlorés à l'effluent. Également, l'implantation des traitements des effluents a, sans contredit, permis d'améliorer la qualité des rejets industriels.

#### 3.1. Normes environnementales

Les fabriques de pâtes et papiers sont régies par des lois et règlements fédéraux et provinciaux quant à leurs rejets dans l'environnement : des normes au niveau des émissions atmosphériques, des résidus industriels et des effluents sont surveillées de près par les instances gouvernementales. Les industries doivent continuellement présenter leurs résultats environnementaux aux gouvernements, et si des dépassements de normes ont lieu, des amendes peuvent leur être données.

En ce qui concerne les effluents finaux, le *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers (RFPP)* [46] issu de la *Loi québécoise sur la qualité de l'environnement* et le *Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers (REFPP)* [47] issu de la *Loi canadienne sur les pêches* dictent les normes et paramètres à respecter. Notamment, des essais d'écotoxicité doivent être faits à tous les mois, des mesures de matières en suspension (MES) et demande biochimique en oxygène sur cinq jours ( $DBO_5$ ) sont réalisées sur des échantillons quotidiennement, et d'autres paramètres tels la DCO, la température de l'effluent rejeté et le pH sont requis. D'autres paramètres sont également

exigés. Le tableau 3.2 rapporte les différentes normes à respecter selon la réglementation canadienne et québécoise.

**TABEAU 3.1 Paramètres environnementaux à observer dans le cadre de la réglementation provinciale et fédérale.**

Paramètre	Loi sur la qualité de l'environnement <i>Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers</i>		Loi sur les pêches <i>Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers</i>	
	Norme québécoise	Fréquence	Norme canadienne	Fréquence
MES	- limite moy. de 8kg/t prod moy. - limite quot. de 16kg/t de prod.	Quotidien / Mensuel	Voir les calculs en annexe du règlement.	Quotidien / Mensuel
DBO <sub>5</sub>	- limite moy. de 9kg/t prod. moy. - limite quot. de 12 kg/t de prod.	Quotidien / Mensuel		
COHA	1,0 kg/t de pâte blanchie	3 jours non consécutifs/sem. (blanchiment avec produit Cl)		
DCO		Mensuel		
Débit		Calcul pour chaque jour d'éch.		
Volume				Mensuel
pH	Entre 6,0 et 9,5	Tout temps / sonde		Tout temps / sonde
Température	Inf. à 65°C	Tout temps / sonde		
Conductivité				En tout temps sonde / mensuel
Hydrocarbures	Inf. à 2mg/L	Hebdomadaire		
Toxicité	Truites : inf. à létalité aigue	Mensuel	Daphnies : inf. à 50% létalité	Mensuel
BPC	Inf. à 3 µg/L	Mensuel (recycl. papier ou carton)		
Dioxines et furannes	Inf. à 15 pc/L équivalent toxique à la 2,3,7,8TCDD	Mens. blanchiment avec produit Cl		
Acides gras et résiniques		Mensuel		
Chlorophénols		Mens. blanchiment avec produit Cl		
Al, Cu, Ni, Pb, Zn		Mensuel		

### 3.1.1 Traitement des effluents

Depuis le 1<sup>er</sup> octobre 1995 [48], toutes les usines québécoises de pâtes et papiers doivent être munies d'un système de traitement des eaux usées comportant un traitement biologique afin de se conformer au *RFPP*. Les MES, la  $\text{DBO}_5$  et le débit ont considérablement diminué suite à l'implantation de ce traitement.

Le centre de traitement des effluents a des répercussions majeures sur la production de l'usine, il se doit d'être en service en tout temps sinon la production doit être arrêtée faute de traitement. Le traitement des effluents a pour but de rejeter des eaux qui respectent les normes environnementales prescrites dans le *RFPP* et le *REFPP*, pour préserver l'écosystème aquatique. Plusieurs étapes sont nécessaires pour assainir les eaux, les usines canadiennes possèdent donc des traitements primaires, secondaires, et certaines possèdent même un traitement tertiaire. Le traitement primaire permet principalement de réduire les MES, tandis que le traitement secondaire permet de réduire la  $\text{DBO}_5$ .

Une réduction de la  $\text{DBO}_5$ , de la DCO, etc. au cours du procédé de fabrication du papier diminuerait la pression sur le traitement des effluents, ce qui serait avantageux pour l'usine.

## 3.2. Suivi environnemental

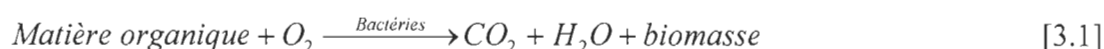
### 3.2.1. Demande biochimique en oxygène sur cinq jours

Les matières organiques dissoutes qui se retrouvent dans un effluent sont dégradées par voie aérobie par les microorganismes de l'eau. Cette matière organique, avec l'oxygène dissous dans l'eau et les bactéries, est transformée en gaz carbonique, eau et autres produits. Ainsi, la quantité d'oxygène dissous diminue à mesure que la quantité de matière organique augmente [49]. En laboratoire, ce paramètre est mesuré sur une



période de cinq jours, où une quantité connue de bactéries est inoculée dans l'effluent à analyser. Le taux d'oxygène dissous est mesuré au début et à la fin des cinq jours. Plus la concentration en oxygène aura diminué, plus la quantité de matières dissoutes sera grande.

Il faut toutefois mentionner que toute la matière organique de l'effluent ne sera pas nécessairement dégradée après cinq jours. Certaines matières peuvent prendre en effet beaucoup plus de temps avant d'être dégradée. L'équation 3.1 présente la réaction de dégradation biochimique [50]. La DBO<sub>5</sub> est exprimée en mg O<sub>2</sub>/L :



où la matière organique est toute substance polluante dégradable biochimiquement comme les graisses, les glucides ou les agents tensioactifs, O<sub>2</sub> est l'oxygène, le CO<sub>2</sub> est le gaz carbonique et la biomasse est l'ensemble des microorganismes et produits de dégradation provenant de la matière organique.

La DBO<sub>5</sub> est un paramètre qui doit être mesuré dans le cadre des réglementations fédérale et provinciale. Des critères (normes) de rejet à respecter sur des bases quotidiennes et hebdomadaires doivent être satisfaits sinon l'usine fautive recevra une amende. Ces normes sont présentées à l'annexe 1 (tableau 8.1).

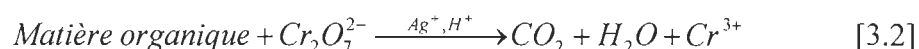
Si une usine ne pouvait plus contrôler la DBO<sub>5</sub> de son effluent, la production papetière serait immédiatement arrêtée, faute de traitement des effluents. Ainsi, la DBO<sub>5</sub> est un des paramètres environnementaux les plus importants à contrôler.

L'utilisation de Mg(OH)<sub>2</sub> lors du blanchiment pourrait favoriser une diminution de la DBO<sub>5</sub> par la réduction de la production de matières organiques lors du blanchiment. En effet, Wong et al. [25] ont rapporté une diminution de près de 50% de la DBO<sub>5</sub> de l'effluent de blanchiment d'une pâte TMP avec Mg(OH)<sub>2</sub>.

### 3.2.2. Demande chimique en oxygène

Les effluents contiennent aussi des matières organiques dissoutes qui sont difficilement décomposables par les bactéries aérobies en cinq jours. Pour avoir une idée de la quantité totale de la matière oxydable dans un effluent, la DCO peut être mesurée. Pour ce faire, un échantillon d'effluent est mis en présence d'un oxydant chimique fort, le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ), qui permet d'oxyder l'ensemble de la matière organique. La DCO correspond donc à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique et est exprimée en mg/L. Cette valeur est toujours supérieure à la valeur de la  $DBO_5$  [49, 50].

Lors de cette analyse, l'effluent est ajouté dans le tube contenant le réactif (le dichromate de potassium et l'acide sulfurique) et le tout est chauffé à reflux pendant deux heures. Ce réactif contient également des ions argent ( $Ag^+$ ) qui sont un catalyseur de la réaction d'oxydation et des ions mercure ( $Hg^{2+}$ ) qui permettent de complexer les ions chlorures. L'équation 3.2 de la réaction d'oxydation peut être décrite comme suit :



où  $Cr^{6+}$  dans  $Cr_2O_7^{2-}$  est réduit en  $Cr^{3+}$  et la matière organique est oxydée en eau ( $H_2O$ ) et en dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) [50]. Après la réaction, la coloration de l'échantillon est modifiée et sa concentration est déterminée par spectrophotométrie. L'avantage de la DCO est que cette analyse est rapide (temps de réaction de deux heures) et elle donne une bonne indication sur la quantité totale de matière organique présente dans l'effluent.

Dans le cadre de la réglementation provinciale, la DCO de l'effluent final de l'usine doit être mesurée, mais il n'y a toutefois pas de norme à respecter comme c'est le cas avec la  $DBO_5$ .

Après un traitement physique ou chimique de la pâte, des composés organiques des fibres se détachent et se retrouvent dans le filtrat, et sont entre autre à l'origine de la DCO. Les recherches de Nyström et al. ont démontré une corrélation entre la DCO et la concentration en sucres et lignine dans la liqueur résiduelle. Plus la DCO est élevée, plus la quantité en sucre et lignine est élevée [21].

D'après les travaux de He et al. [2], la DCO de l'effluent de blanchiment avec l'emploi de  $Mg(OH)_2$  est réduite de 20 à 35 % par rapport à celle obtenue avec NaOH. Le blanchiment d'une pâte TMP avec utilisation de  $Mg(OH)_2$  entraînerait une plus faible dissolution de la lignine et une plus faible formation d'acide acétique à partir de la déacétylation du galactoglucomannane.

### **3.2.3. Matières en suspension, solides dissous et totaux**

Toute particule solide qui est retenue par un papier filtre, pour un certain volume d'effluent homogénéisé est appelée matière en suspension (MES). Les MES sont composées de fibres courtes qui proviennent des étapes de mise en pâte et d'épuration de la pâte. D'autres particules solides comme du sable ou des cendres peuvent être présentes. Les solides dissous (SD) sont les particules qui ont traversé un papier filtre 934 AH lors de l'analyse des MES. Les valeurs de SD sont obtenues après évaporation à l'étuve à 105°C. Les solides totaux (ST) sont la somme des MES et des SD [49].

Dans le cadre de la réglementation fédérale et provinciale, les MES mesurés à l'effluent final, tout comme la  $DBO_5$ , sont des paramètres qui doivent être rigoureusement respectés. Des normes à ne pas dépasser quotidiennement et hebdomadairement sont établies et les usines doivent s'y conformer. Ces normes sont présentées à l'annexe 1 (tableau 8.1).

L'utilisation de  $Mg(OH)_2$  devrait réduire la quantité de SD dans l'effluent de blanchiment. En effet, comme il l'a été discuté précédemment, le milieu alcalin moins

fort devrait réduire la production de matières colloïdales et organiques [2]. Donc, les SD devraient suivre la même tendance que la  $\text{DBO}_5$  et la DCO.

#### **3.2.4. Carbone organique total**

Cette mesure s'applique au carbone organique oxydable ou non présent dans l'eau ou un effluent. Contrairement à la DBO, la mesure du carbone organique total (COT) indique la quantité totale de carbone présent dans l'effluent et ce, qu'il soit facilement, faiblement ou non biodégradable [50].

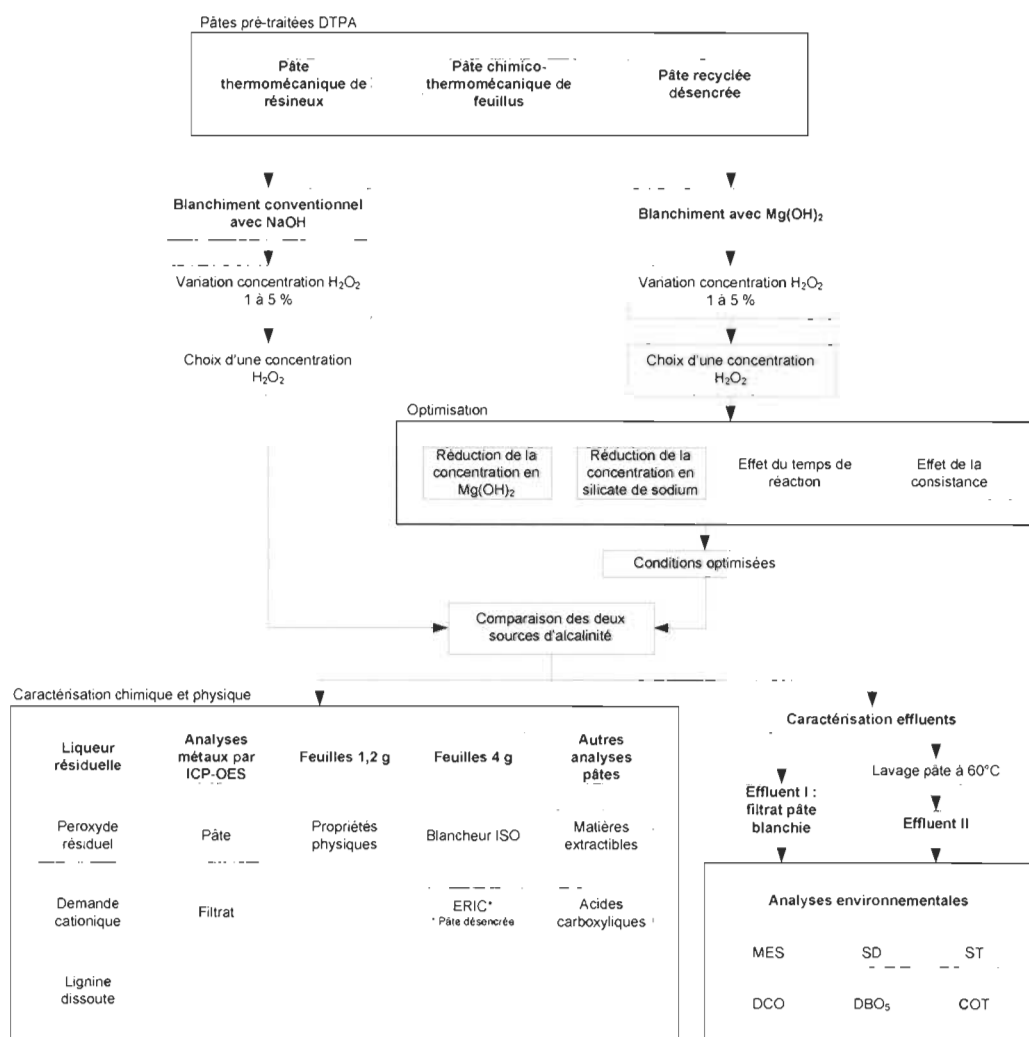
Le COT d'un effluent est mesuré par une méthode de détection infrarouge. En fait, l'échantillon liquide est introduit dans un tube chauffé à  $680^\circ\text{C}$ . Les composés carbonés subissent alors une combustion. Un catalyseur permet d'obtenir les composés sous forme dioxyde de carbone (et non monoxyde de carbone) et la quantité de dioxyde de carbone détectée par le détecteur infrarouge est proportionnel à la concentration en carbone organique [51]. Tout dépendant du type d'appareil, le carbone total et le carbone inorganique pourraient être mesurés et la différence entre les deux conduirait à la valeur du COT. Le carbone inorganique est mesuré lorsque l'échantillon est envoyé dans une chambre d'acide phosphorique où le contenu inorganique (carbonate et bicarbonate par exemple) est émis sous forme de dioxyde carbone et envoyé au détecteur infrarouge.

En accord avec les autres paramètres environnementaux, il serait normal que le COT dans l'effluent soit réduit avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment. Notamment, une réduction de près de 50 % du COT a été obtenue lors des essais effectués par Wong et al. [25] avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment au  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## CHAPITRE 4

### MATÉRIEL ET MÉTHODE

Tout d'abord, une optimisation des conditions de blanchiment a été faite avec l'utilisation de  $Mg(OH)_2$ . Ensuite, une comparaison et une caractérisation des essais de blanchiment conventionnel et avec  $Mg(OH)_2$  comme source d'alcalinité ont été faites. Puis, une étude des paramètres environnementaux des effluents de blanchiment a été réalisée. De plus, les mêmes manipulations ont été exécutées sur les trois types de pâtes. La figure 4.1 résume les manipulations qui ont été effectuées dans chacune des parties.



**FIGURE 4.1** Schéma détaillé du projet.

#### **4.1. Objectifs du projet**

Plusieurs objectifs ont été établis dans le cadre de ce projet. Dans un premier temps, avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , nous avons tenté de réduire sa quantité nécessaire pour une concentration donnée en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nous avons également tenté de minimiser la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Nous souhaitons diminuer la demande cationique des pâtes blanchies et la charge organique générée lors du blanchiment tout en préservant le niveau de blancheur obtenu lors du blanchiment conventionnel. Plus spécifiquement, nous avons évalué l'efficacité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment au  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur les pâtes TMP de résineux, CTMP de feuillus et désencrée. Nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus lors du blanchiment conventionnel avec  $\text{NaOH}$ .

#### **4.2. Pâtes utilisées**

Trois types de pâte à papier ont été utilisés au cours de ce projet. La première pâte fût une pâte TMP de résineux pré-traitée en usine au DTPA, fournie par l'usine Kruger Trois-Rivières. Nous avons reçu deux fournitures dont la siccité de la première était de 19 % et de la seconde de 34 %. Le deuxième type de pâte qui a été employée fût une pâte CTMP de feuillus provenant de l'usine Tembec Matane. Nous avons également utilisé deux fournitures : la consistance de la première a été de 35 % et la seconde de 43%. Finalement, la troisième pâte utilisée fût à base de fibres recyclées et désencrées composée de 30 % de vieux magazines et 70 % de vieux de papiers journaux. Elle a été fournie par l'usine Kruger Trois-Rivières et sa siccité était de 43 %.

#### **4.3. Méthodologie**

Pour les trois pâtes utilisées, les manipulations décrites ci-dessous ont été exécutées. De plus, toutes les manipulations et analyses ont été faites avec une eau déminéralisée, sauf

pour les feuilles de 1,2 g qui ont été faites à l'eau filtrée et tempérée. Finalement, chaque essai a été fait au minimum en duplicata.

#### 4.3.1. Pré-traitement avec agent chélatant

Sauf dans le cas de la pâte fournie par la compagnie Kruger Trois-Rivières, qui a subi cette étape en usine, les pâtes CTMP de feuillus et la pâte désencrée ont subi un pré-traitement au DTPA en laboratoire. Tel que décrit précédemment, cette étape a eu pour but de retirer certains métaux présents dans la pâte.

Le pré-traitement au DTPA a été fait à une consistance de 3 %, à une température de 60°C et un temps de chélation de 15 minutes. La concentration en DTPA dans la pâte a été de 0,2 %. La pâte a par la suite été épaissie sur un filtre Büchner à environ 30 % consistance et a été séchée à l'air pendant environ une à deux nuits afin d'obtenir une siccité d'environ 40 à 50 %.

Des analyses en spectroscopie d'émission atomique au ICP (Inductively Coupled Plasma) ont été faites pour vérifier le contenu en métaux des pâtes. Le tableau 4.1 indique la teneur en métaux des trois pâtes utilisées.

**TABLERAU 4.1 Teneur en métaux des pâtes pré-traitées au DTPA**

Pâte	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	% Cendres
TMP 1	0,1 ± 0,2	40 ± 1	31 ± 4	1,2 %
TMP 2	0,48 ± 0,01	37 ± 1	14 ± 1	1,2 %
CTMP 1	0,73 ± 0,08	21 ± 1	2,39 ± 0,06	1,1 %
CTMP 2	< LD	< LD	< LD	0,8 %
Désencrée	< LD	356 ± 26	< LD	6,3 %

\* <LD signifie : valeur inférieure à la limite de détection de l'appareil.

#### 4.3.2. Détermination de la concentration de la suspension de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Différentes analyses ont été faites à partir de la suspension de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  afin d'en déterminer sa concentration, ce qui est présenté au tableau 4.2. Celle-ci a été mesurée par méthodes gravimétriques (TGA et four à  $105^\circ\text{C}$ ), par dosages (acide-base et Mg) et par spectroscopie d'émission atomique (ICP-OES).

**TABLERAU 4.2 Détermination de la concentration de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la suspension**

Méthode d'analyse	Teneur en solide (%)	Teneur en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (%)	Eau liée (%)
Four à $105^\circ\text{C}$	$61,9 \pm 0,1$	-	$30,9 \pm 0,2$
Analyse thermogravimétrique (TGA)	63,5	-	30,4
Dosage du $\text{Mg}^{2+}$ avec EDTA	-	$60,1 \pm 0,2$	-
Titration acide et base	-	$61,5 \pm 0,2$	-
Dosage du $\text{Mg}^{2+}$ par ICP-OES	-	$59,1 \pm 0,4$	-

Nous avons convenu que la concentration moyenne de 60,7 % p/p (en excluant celle obtenue lors de la TGA) serait utilisée pour calculer nos concentrations lors du blanchiment.

La pureté de cette suspension a été mesurée par spectroscopie d'émission atomique (ICP-OES). La concentration des métaux suivants a été sous la limite de détection (LD) de l'appareil : Cu, Fe, Mn. Le contenu en Na de la suspension était de  $1,3 \pm 0,3$  ppm.

#### 4.3.3. Blanchiment

La même procédure a été appliquée pour les 3 types de pâtes. Des blanchiments de 20 grammes de pâte sèche pré-traitée au DTPA ont été faits à une consistance de 12 % dans un premier temps (et 20 % a aussi été utilisé), une température de  $70^\circ\text{C}$  dans un bain à température contrôlée et un temps de rétention de 3 heures. La pâte a tout d'abord



été placée dans un sac de polyéthylène où la liqueur de blanchiment fraîche y a été incorporée. La suspension de pâte a été mélangée pendant 2 minutes et le pH initial du milieu a été noté. La pâte a été préchauffée entre 60°C et 70°C au four à micro-onde et les sacs ont été scellés et déposés dans le bain pour une durée de 3 heures.

Pour chacune des pâtes, les deux premières séries de blanchiment ont servi à comparer l'efficacité des deux sources d'alcalinité, NaOH et Mg(OH)<sub>2</sub>. Ainsi, les deux alcalis ont été ajoutés selon une même quantité massique pour une concentration donnée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La composition de la liqueur de blanchiment est présentée au tableau 4.3.

**TABLEAU 4.3 Composition de la liqueur de blanchiment des deux premières séries.**

Essai	Concentration silicate de sodium (%)	Concentration peroxyde d'hydrogène (%)	Ratio total alcali (RTA)*	Concentration NaOH ou Mg(OH) <sub>2</sub> (%)
1	3,00	1,00	2,00	1,66
2	3,00	2,00	1,00	1,66
3	3,00	3,00	0,90	2,36
4	3,00	4,00	0,84	3,02
5	3,00	5,00	0,80	3,66

$$* \quad RTA = \frac{\%HO^-}{\%H_2O_2} \quad \text{et} \quad \%HO^- = [HO^-(NaOH)] + [HO^- \times 11,5\%(silicate)]$$

#### 4.3.3.1. Blanchiment conventionnel

La liqueur de blanchiment de la première série fût composée de 3,00 % de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, une concentration variable de NaOH qui a été déterminée en fonction du ratio total alcali (RTA) et d'une concentration variable en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,00 % à 5,00 %). La composition de ces liqueurs a déjà été optimisée dans le cadre d'une autre étude faite par Leduc et al. [52]. La liqueur a été préparée dans un bécher et les réactifs ont été ajoutés dans l'ordre suivant : Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, eau, NaOH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Une quantité d'eau a été réservée pour rincer le bécher.

#### **4.3.3.2. Blanchiment avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$**

La composition de la liqueur de la deuxième série de blanchiment a été semblable à la précédente (même quantité de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et même quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), mais  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a remplacé  $\text{NaOH}$ . L'ordre d'addition des réactions a été le même.

#### **4.3.4. Arrêt de la réaction de blanchiment**

Après l'étape de blanchiment, c'est-à-dire après les trois heures de rétention, les pâtes furent sorties du bain et la liqueur résiduelle a été prélevée par pressage de la pâte. Cette liqueur a été utilisée pour déterminer le taux de  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel et la demande cationique. Ensuite, la pâte a été diluée à une consistance de 1 % pour subir l'étape de neutralisation au métabisulfite de sodium. Cette étape était nécessaire pour éliminer le  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant et l'alcalinité de la pâte. Le pH a été abaissé aux environs de 5,5 et la pâte a été épaissie sur filtre Büchner (papier filtre de grade 202, WATMAN INC. 100 circles).

##### **4.3.4.1. Étude des paramètres environnementaux**

Pour la mesure des paramètres environnementaux, à la sortie du bain, il n'y a pas eu de prélèvement de liqueur résiduelle. La pâte a immédiatement amenée à une consistance de 1% pour subir l'étape de neutralisation et a été filtrée sur entonnoir Büchner (papier filtre de grade 202, WHATMAN INC. 100 circles). Le filtrat (effluent de blanchiment) a été conservé afin d'y faire les analyses environnementales.

#### **4.4. Caractérisations**

Plusieurs analyses chimiques ont été effectuées afin d'évaluer l'efficacité des essais de blanchiment. Durant l'étape d'optimisation, l'analyse de la blancheur et d'ERIC dans le

cas de la pâte désencrée ont été faite sur les feuilles de 4 grammes et la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel et la demande cationique ont été faites à partir de la liqueur résiduelle.

À l'étape de la caractérisation chimique, les analyses suivantes ont été effectuées sur la pâte blanchie : la teneur en métaux et en matières extractibles, la mesure des propriétés physiques des fibres, la concentration en acides carboxyliques et la concentration en lignine dissoute qui a été faite à partir de la liqueur résiduelle. Finalement, lors de l'étude environnementale, les paramètres environnementaux ont été mesurés sur les filtrats de blanchiment.

#### **4.4.1. Analyses de la liqueur résiduelle**

La liqueur résiduelle de blanchiment a été prélevée selon la méthode mentionnée précédemment. Le pH final de la liqueur a été mesuré et les analyses sur celles-ci ont été faites le même jour que les blanchiments.

##### **4.4.1.1. Détermination du taux $\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel**

La concentration résiduelle en  $\text{H}_2\text{O}_2$  après la réaction de blanchiment a été mesurée par titrage iodométrique. La méthode employée est la J.16 de l'ATCPP. Cette analyse a été faite pour toutes les conditions de blanchiment.

##### **4.4.1.2. Détermination de la demande cationique**

Une autre portion de la liqueur résiduelle a servi à déterminer la demande cationique à l'aide d'un titrage conductimétrique. La liqueur résiduelle a tout d'abord été diluée par un facteur variant de 5 à 25 en fonction de la source d'alcalinité et du type de pâte. Le tableau 4.4 présente les dilutions appliquées pour chaque échantillon.

**TABLEAU 4.4 Facteur de dilution de la liqueur résiduelle pour la demande cationique.**

Alcali	Pâte TMP	Pâte CTMP	Pâte désencrée
NaOH	25	25	25
Mg(OH) <sub>2</sub>	10 - 20	10 - 20	5

Ensuite, à partir de la liqueur diluée, un volume de 10,00 mL a été prélevé et analysé à l'aide de l'appareil Mutek PCD 13, qui est un titreux automatique. Le polymère employé pour déterminer la demande cationique a été le poly-DADMAC dont la concentration était de 0,001 N.

#### **4.4.1.3. Lignine dissoute**

Cette analyse a été faite sur la liqueur résiduelle prélevée des essais de blanchiment à 20% de consistance. Le spectrophotomètre UV-Visible Cary 5000 a été utilisé.

Tout d'abord, 10,00 mL de liqueur résiduelle ont été filtrés sur un filtre 934 AH dans un Erlenmeyer taré. Cette étape a permis de retenir les matières plus grossières. Ensuite, le filtrat récupéré a été filtré sur un filtre millipore 0,22 micron dans un Erlenmeyer taré. Ce deuxième filtrat a été utilisé pour l'analyse de la lignine dissoute. En fait, une solution diluée par un facteur 100 a été préparée pour chaque essai et a été analysée par spectroscopie UV-Visible. Un spectre de 450 à 200 nm a été acquis, et la valeur d'absorbance à la longueur d'onde de 280 nm a été notée.

#### **4.4.2. Analyse des pâtes blanchies**

##### **4.4.2.1. Détermination de la blancheur ISO**

Des feuilles de 4 grammes de pâte sèche ont été fabriquées sur formette anglaise afin de déterminer la blancheur des échantillons et par conséquent l'efficacité des blanchiments.

La méthode utilisée pour la confection des feuilles est la C.5 de l'ATCPP. Les feuilles ont été faites dans un délai de 1 à 48 heures suivant le blanchiment et elles ont séchées pendant une nuit dans une salle à température et humidité contrôlées (23°C et 50 % d'humidité). Les lectures de la blancheur ISO ont été prises après la nuit de séchage sur l'appareil Color Touch de marque Technydine selon la méthode de l'ATCPP E.1.

#### **4.4.2.2. Détermination de la concentration d'encre résiduelle**

La concentration effective d'encre résiduelle (ERIC) a été mesurée sur le côté lisse des feuilles désencrées blanchies de 4 grammes de pâte sèche faites selon la méthode C.5 de l'ATCPP. Aucun polymère n'a été ajouté pour retenir l'encre. L'appareil qui a été utilisé est le Color Touch de marque Technydine et la méthode qui a été employée pour la mesure d'ERIC est la TAPPI 567 pm-97.

#### **4.4.2.3. Propriétés mécaniques**

Pour déterminer les propriétés physiques des fibres blanchies, des feuilles de 1,2 gramme de pâte sèche ont été faite selon la méthode C.4 de l'ATCPP. Seules les pâtes blanchies à 20 % de consistance ont subi ces épreuves. Les mesures des propriétés physiques ont été faites selon les normes de l'ATCPP. Les échantillons pour les tests physiques des formettes ont été préparés selon la norme D.12. Les feuilles ont été déposées à la salle à humidité et température contrôlées (23°C et 50 % d'humidité) pendant une nuit pour le séchage.

Les propriétés physiques suivantes ont été mesurées: l'indice de déchirure (D.9), la résistance à l'éclatement (D.8) et la longueur de rupture (D.6H). L'opacité, une propriété optique, a aussi été mesurée selon la norme E.2 de l'ATCPP.

#### **4.4.2.4. Détermination du taux d'acides carboxyliques**

La concentration en acides carboxyliques a été mesurée par titrage conductimétrique. Des échantillons de 3 grammes de pâte sèche ont été préalablement protonés dans 200 mL de HCl 0,1 N pendant 45 minutes. Ils ont ensuite été filtrés sur Büchner et lavés 5 fois à l'eau déminéralisée par portion de 100 mL. Cette étape a été faite deux fois pour assurer une bonne protonation des fonctions acides. Les échantillons ont par la suite été conservés au réfrigérateur pour une durée maximale d'une semaine.

Lors de l'analyse, les 3 grammes de pâte sèche d'échantillon protoné ont été remis en suspension dans une solution NaCl de 0,001 N où 5,00 mL HCl 0,1 N ont été ajoutés. Dans cette suspension homogène en agitation, l'électrode de conductivité, l'alimentation de réactif (NaOH 0,1 N) et l'alimentation d'azote ont été introduits et une feuille de paraffine a été placée sur le bécher pour fermer le milieu. L'azote a été ajouté pour empêcher le CO<sub>2</sub> d'interférer dans les résultats.

Un ajout automatique par portion de 0,5 mL de NaOH 0,1 N a été fait durant le titrage. Après le titrage, l'échantillon de pâte a été filtré sur filtre Büchner, séché et pesé afin d'en connaître la masse précise. La concentration d'acides carboxyliques a alors été obtenue par régression linéaire et a été exprimée en mmol/kg de pâte [34].

#### **4.4.2.5. Détermination du contenu en matières extractibles**

Le contenu en matières extractibles dans l'acétone a été mesuré selon la méthode TAPPI T-280 pm-99. Pour ce faire, 10 grammes sec de pâte blanchie séchée à l'air ont été déposés dans un extracteur de Soxhlet pour une durée d'environ 4 à 6 heures de façon à obtenir 24 cycles d'extraction.

#### 4.4.2.6. Contenu en Mg et en Na dans les pâtes blanchies et les effluents

Le contenu en Mg et en Na dans les pâtes blanchies a été mesuré par ICP-OES. Les cendres faites à partir de 10,00 g de pâte blanchie sèche ont été solubilisées dans un sel fondu de lithium métaborate – lithium tétraborate 50 : 50 selon une méthode développée au Centre de recherche en pâtes et papiers. Un résumé de la méthode est présenté à l'annexe 1. La teneur en Mg et en Na dans les effluents de blanchiment a été déterminée par ICP-OES selon la méthode EPA 3010A de la *United States Environmental Protection Agency*. Environ 200 mL de filtrat (effluent 1) ont été prélevés à cette fin.

#### 4.4.3. Analyses des paramètres environnementaux

L'étude des paramètres environnementaux a été effectuée sur deux effluents : l'effluent 1 généré lors du blanchiment et l'effluent 2 généré après le lavage à l'eau chaude de la pâte. Pour ce faire, des blanchiments de 40,00 grammes de pâte sèche ont tout d'abord été faits sur les pâtes selon les conditions obtenues suite à l'optimisation. Après l'étape de la neutralisation, les pâtes blanchies ont été filtrées sur filtre Büchner et leur filtrat a été conservé pour l'analyse des paramètres environnementaux. Ceci a constitué l'effluent 1. Une partie de la pâte blanchie a été utilisée pour le lavage de Wong : ce lavage est décrit à la section suivante.

##### 4.4.3.1. Lavage de Wong

Lors de cette étape, 20 grammes de pâte sèche non blanchie et blanchie ont été lavés à l'eau chaude déminéralisée (60°C) pendant une heure à une consistance de 1 % [53]. Cette extraction à l'eau chaude a eu pour but de quantifier la matière organique maximale qui pourrait être générée par la pâte, dans le cas où elle était remise en suspension. Pour ce faire, l'échantillon de pâte a été déposé dans un gros bœcher avec au moins la moitié de l'eau chaude. À l'aide d'un batteur à main électrique (mixette), la

pâte a été remise en suspension jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène (sans agrégat de pâte). Le reste de l'eau a ensuite été ajouté et mélangé afin d'obtenir la consistance voulue. Une pellicule de plastique a recouvert le bécher et celui-ci a été déposé au bain à température contrôlée (60°C). La suspension a été mélangée aux 10 minutes. Après le lavage, la pâte a été épaissie sur un filtre Büchner et le filtrat a été récupéré (effluent 2). À nouveau, les paramètres environnementaux ont été mesurés sur cet effluent.

#### **4.4.3.2. Analyse des effluents**

À partir des effluents de blanchiment (effluent 1) et du lavage de la pâte (effluent 2), les analyses suivantes ont été effectuées : la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène sur cinq jours ( $DBO_5$ ), les matières en suspension (MES), les solides dissous (SD), les solides totaux (ST) et le carbone organique total (COT). Les analyses des MES, SD et ST ont été faites dans les 24 heures suivant le blanchiment selon la norme H.1 de l'ATCPP. La DCO a été mesurée dans les 24 à 48 heures suivant le blanchiment et la méthode qui fût employée est la H.3 de l'ATCPP. La  $DBO_5$  a été mesurée à partir d'échantillons qui ont été conservés au congélateur pour une durée variant entre 1 à 3 mois et la méthode qui fût utilisée est la H.2 de l'ATCPP. L'excès de  $H_2O_2$  a été éliminé à l'aide du métabisulfite de sodium et les échantillons ont été mélangés pour enlever l'excès de sulfite. Les COT ont été analysés à l'aide de l'appareil « DC-190 High-Temperature Total Organic Carbone Analyzer » (Rosemont Analytical Inc.). Les échantillons utilisés sont les mêmes que ceux employés pour la mesure de la  $DBO_5$  dans le cas des pâtes TMP et CTMP. Pour la pâte désencrée, les mêmes échantillons que ceux utilisés pour la DCO ont été utilisés puisque l'analyse a été faite dans la semaine suivant les blanchiments.



## **CHAPITRE 5**

### **RÉSULTATS ET DISCUSSION : OPTIMISATION**

Dans un premier temps, les essais de blanchiment ont été faits sur la pâte TMP. Nous avons tout d'abord évalué le blanchiment avec du NaOH comme source d'alcalinité, qui est notre méthode modèle. Nous avons fait varier la concentration en  $H_2O_2$  de 1,00 à 5,00 %. Lors de la seconde série, nous avons remplacé le NaOH par le  $Mg(OH)_2$  et nous avons comparé l'efficacité des blanchiments au moyen de l'analyse de la blancheur, la demande cationique et la concentration en  $H_2O_2$  résiduel. Pour ce faire, nous avons utilisé les mêmes concentrations d'alcali en % (p/p) (tableau 4.3). C'est à partir de ces premiers résultats que nous avons établi notre stratégie d'optimisation.

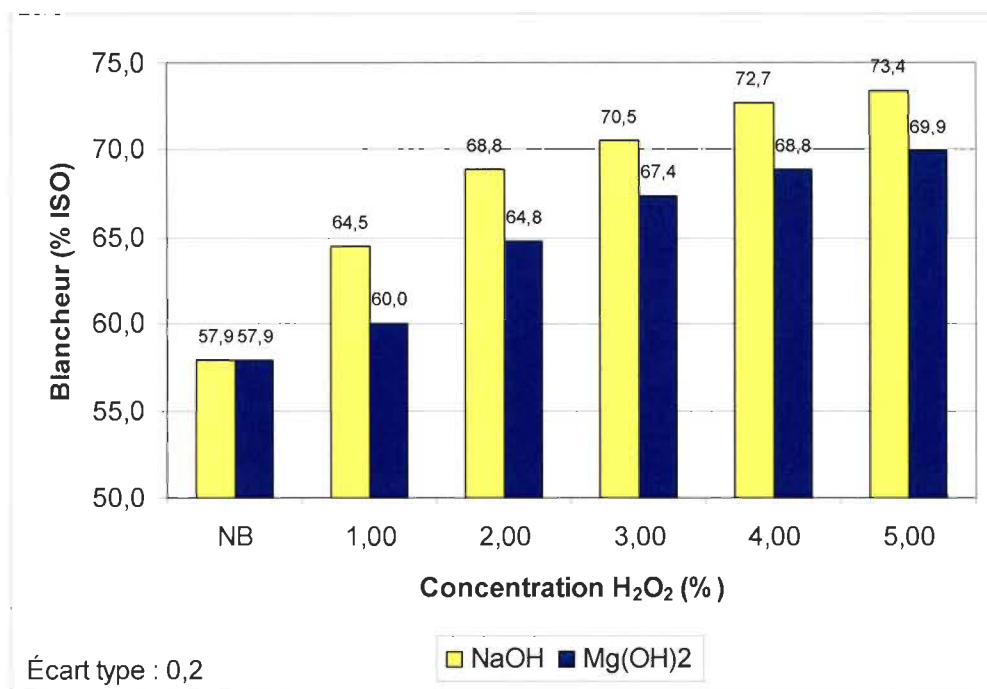
Cette méthode a été appliquée avec les deux autres types de pâte, les pâtes CTMP et désencrée. Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'optimisation des conditions de blanchiment avec l'utilisation de  $Mg(OH)_2$  sur les trois types de pâte.

#### **5.1. Pâte TMP de résineux**

##### **5.1.1. Premières séries de blanchiment : comparaison NaOH / $Mg(OH)_2$**

Les conditions que nous avons utilisées pour cette première phase du projet sont décrites à la section 4.3.3. Tel que nous l'avons mentionné, la première série de blanchiment a été faite avec du NaOH comme source d'alcalinité et la seconde avec du  $Mg(OH)_2$ . Selon nos premiers résultats, présentés à la figure 5.1, le remplacement de NaOH par du  $Mg(OH)_2$  n'a pas permis d'atteindre la même blancheur pour chacune des concentrations en  $H_2O_2$ . En effet, une blancheur plus faible de 3,1 % ISO à 4,5 % ISO a été obtenue. L'écart de blancheur entre les deux alcalis a été moins important à des concentrations plus élevées en  $H_2O_2$ . Une concentration de 4,00 %  $H_2O_2$  est adéquate afin d'atteindre

des niveaux de blancheur supérieurs à 70 % ISO tout en minimisant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nécessaire.



**FIGURE 5.1** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'alcali d'une pâte TMP.

Nous avons également vérifié la demande cationique et la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel après la réaction de blanchiment pour tous les échantillons, ce qui est présenté au tableau 5.1.

Avec les deux sources d'alcalinité, la demande cationique augmente avec l'élévation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (et nécessairement avec la concentration de l'alcali). Toutefois, elle est moins élevée avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Par exemple, à 4,00 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la demande cationique obtenue lors du blanchiment conventionnel a été de 12,5 meq/L contre 4,8 meq/L avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Il y a donc eu moins de résidus anioniques et par conséquent, moins de réaction de dissolution des composés organiques de la pâte avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  qu'avec  $\text{NaOH}$ . La présence de l'ion divalent  $\text{Mg}^{2+}$  favorise également la réduction des charges anioniques. Ces constatations sont en accord avec les résultats obtenus par He et al. [29]. Il ne faut cependant pas oublier que les deux

blanchiments n'ont pas atteint le même niveau de blancheur. Nous supposons que si la blancheur avait été supérieure avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la demande cationique aurait augmenté légèrement, sans toutefois être aussi élevée.

**TABLEAU 5.1 Variation de la demande cationique et de la concentration en peroxyde résiduel selon la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'alcali d'une pâte TMP.**

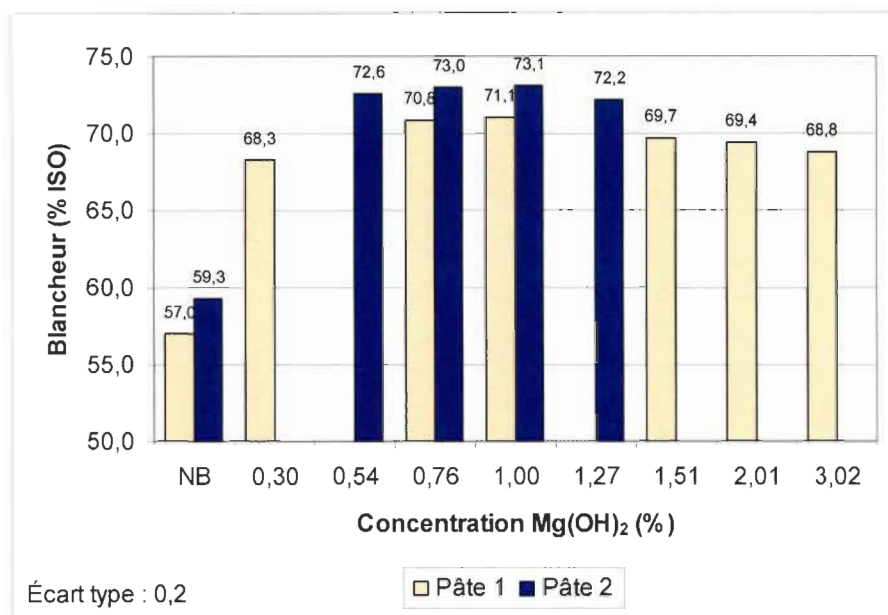
Alcali	Concentration alcali (% p/p)	Concentration $\text{H}_2\text{O}_2$ (% p/p)	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,4$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,01$ )
NaOH	1,66	1,00	8,9	0,06
	1,66	2,00	7,0	0,53
	2,36	3,00	10,6	0,70
	3,02	4,00	12,5	0,80
	3,66	5,00	13,8	0,67
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1,66	1,00	3,6	0,23
	1,66	2,00	5,1	0,53
	2,36	3,00	3,8	0,81
	3,02	4,00	4,8	1,00
	3,66	5,00	4,3	1,16

Les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel sont plus élevées avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  qu'avec NaOH. Ceci est en accord avec la littérature [2,25,31].

### 5.1.2. Variation de la concentration de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Suite à ces séries d'expériences, nous avons choisi une concentration fixe en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  afin d'étudier la variation de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Nous avons donc opté pour une concentration de 4,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$  tout en conservant une concentration de 3,00% en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Pour notre étude, nous avons fait varier la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de 0,30 % à 3,02 %.

Au cours de ces analyses, nous avons été dans l'obligation de changer notre fourniture de pâte TMP à cause du phénomène de vieillissement. Nous avons donc refait quelques essais de blanchiment avec la nouvelle pâte (pâte 2) dans la plage des concentrations conduisant aux plus hautes blancheurs, nos résultats sont présentés à la figure 5.2.



**FIGURE 5.2** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{Mg(OH)}_2$  de deux fournitures de pâte TMP.

Les premiers essais ont démontré que des concentrations plus élevées en  $\text{Mg(OH)}_2$  ne favorisait pas la blancheur. En effet, au fur et à mesure où la concentration d'alcali diminuait, la blancheur augmentait. Avec la pâte 1, la blancheur est passée de 68,8 % ISO à 70,8 % ISO lorsque la concentration en  $\text{Mg(OH)}_2$  est passée au quart (0,76 %) de celle utilisée avec NaOH (3,02 %). Par contre, il faut bien noter que la blancheur obtenue à 0,76 % en  $\text{Mg(OH)}_2$  n'est pas différente de celle obtenue à 1,00 % puisque ces valeurs de blancheur sont comprises dans l'erreur expérimentale de 0,2 % ISO. Avec la pâte 2, la même tendance a été observée, une blancheur maximale (73,0 % ISO) a été atteinte à la concentration de 0,76 % en  $\text{Mg(OH)}_2$ .

La demande cationique telle que présentée au tableau 5.2 s'est comportée de même façon avec les fournitures de pâte : elle a légèrement augmenté à mesure que la concentration en  $\text{Mg(OH)}_2$  augmentait. Cette observation avait été remarquée par

Wong et al. [25]. La demande cationique a été légèrement supérieure avec la pâte 1. Les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel ont diminué à mesure que la concentration d'alcali a été élevée dans les deux cas. Les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel ont été supérieures avec la pâte 2, étant donné que celle-ci était plus récente et par conséquent moins dégradée.

**TABLEAU 5.2 Variation de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de deux pâtes TMP.**

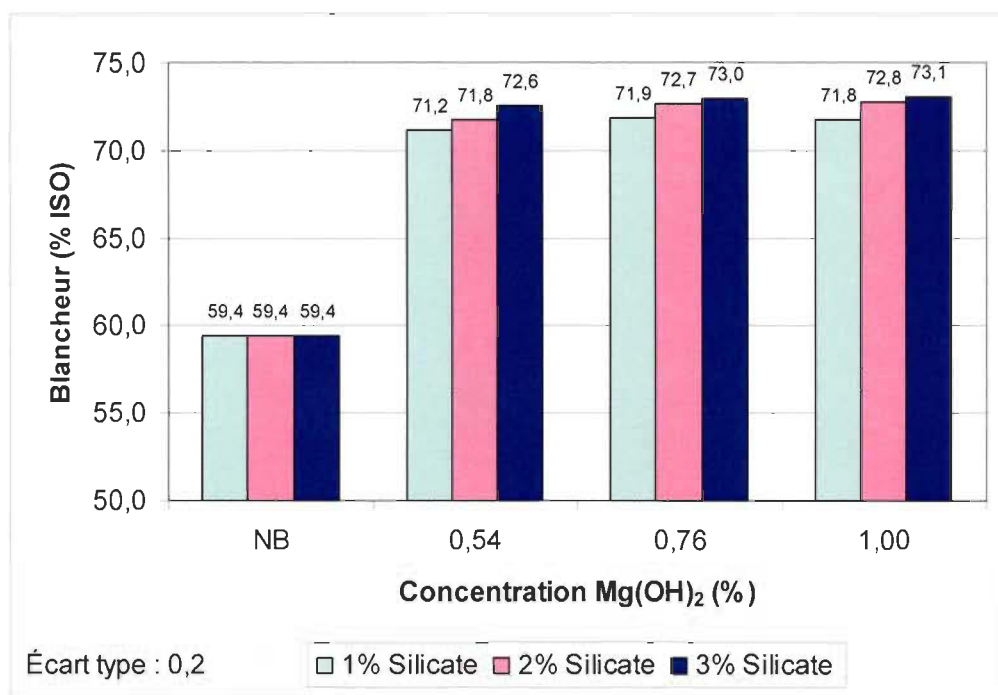
Concentration $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (% p/p)	Pâte 1		Pâte 2	
	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,2$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,01$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,2$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,01$ )
0,30	2,2	2,87	-	-
0,54	-	-	2,1	2,95
0,76	2,7	2,15	2,2	2,55
1,00	3,4	1,92	2,7	2,43
1,27	-	-	3,0	2,11
1,51	3,4	1,92	-	-
2,01	3,7	1,33	-	-
3,02	4,8	1,00	-	-

Les résultats obtenus nous amènent à constater qu'une concentration plus élevée en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  augmente le niveau de dégradation chimique de la pâte (augmentation des charges anioniques et de la consommation du  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) lors du blanchiment sans toutefois favoriser l'augmentation de la blancheur. De plus, le vieillissement de la pâte 1 explique la plus forte consommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la demande cationique plus élevée. Nous pouvons en conclure que la concentration optimale en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se situe autour de 0,76% pour un blanchiment de la pâte TMP.

### 5.1.3. Variation de la concentration de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

Pour les raisons évoquées au chapitre 2, il est avantageux de réduire la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  lors du blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme source d'alcalinité. Les travaux de

Li et al. [1] ont en effet démontré la stabilité du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de cet alcali, sans l'utilisation du  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . À ce stade de notre expérimentation, nous avons varié la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de 1,00% à 3,00% pour trois concentrations en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Nous avons privilégié les concentrations d'alcali où la blancheur était maximale. À la figure 5.3, les résultats obtenus suite aux nouveaux essais de blanchiment sont présentés.



**FIGURE 5.3** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de la pâte TMP 2.

La diminution de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a entraîné une diminution de blancheur, principalement à la concentration de 1,00 %. En tenant compte de l'erreur expérimentale, les meilleurs résultats de blancheur ont été obtenus à des concentrations en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de 2,00 % et 3,00 % aux concentrations de 0,76 % et 1,00 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Variant entre  $72,7 \pm 0,2$  % et  $73,1 \pm 0,2$  %, nous avons jugé que ces résultats de blancheur n'étaient pas significativement différents puisqu'ils sont inclus dans l'erreur expérimentale. Par conséquent, nous avons conclu que les concentrations de 0,76 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et 2,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  étaient celles à privilégier pour cette pâte. Nous avons également vérifié les comportements de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel dans ces conditions (tableau 5.3).

**TABLEAU 5.3** Variation de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel selon les concentrations en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la pâte TMP 2.

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 0,54 %		$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 0,76 %		$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 1,00 %	
Concentration $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (% p/p)	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )
1,00	2,0	2,80	2,2	2,49	2,5	2,08
2,00	2,0	2,90	2,2	2,68	2,5	2,46
3,00	2,1	2,95	2,2	2,55	2,7	2,43

La variation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  n'entraîne pas de changement dans le cas de la demande cationique et peu ou pas de changement dans le cas du  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel. Ainsi, la composition idéale de la liqueur de blanchiment pour 4,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$  serait de 2,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et 0,76 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  où une blancheur maximale a été obtenue. Ces concentrations ont été utilisées pour la poursuite des analyses.

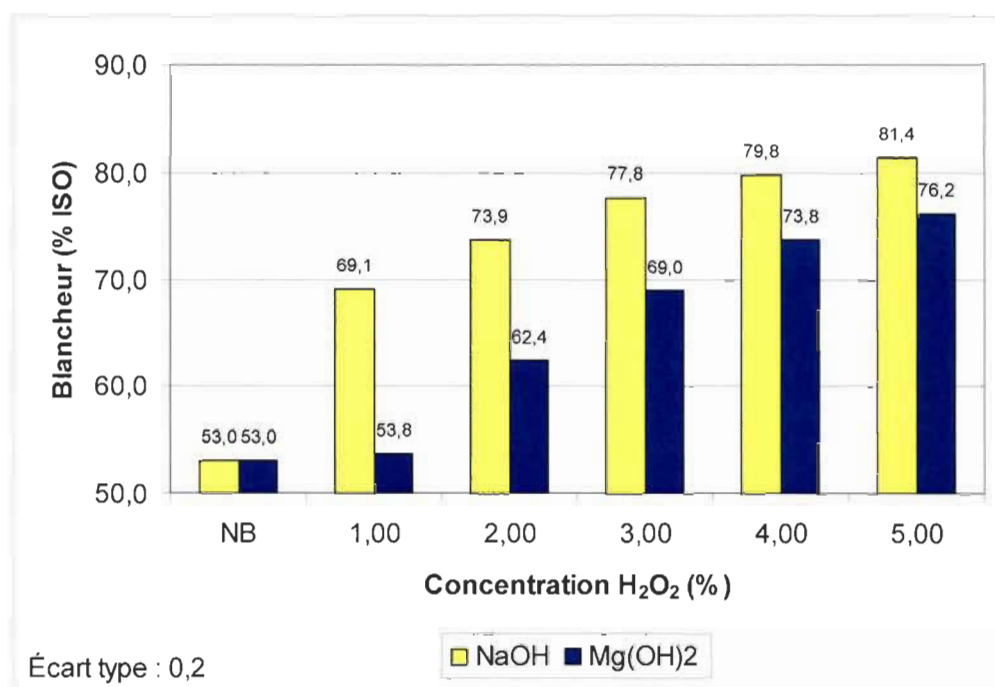
Nous avons donc pu réduire la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  du tiers et celle en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  du trois quart lors du blanchiment de la pâte TMP en comparaison avec le blanchiment conventionnel. Ces résultats sont en accord avec la littérature puisque Li et al. [1] et Wong et al. [25] avaient eux aussi obtenu des réductions de la concentration de ces produits lors du blanchiment des pâtes TMP.

## 5.2. Pâte CTMP de feuillus

### 5.2.1. Premières séries de blanchiment : comparaison $\text{NaOH}$ / $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Les conditions décrites à la section 4.3.3 ont été utilisées pour le blanchiment de la pâte CTMP lors des deux premières séries, comme ce fût le cas avec la pâte TMP. Dans ce cas-ci, tel que présenté à la figure 5.4, des écarts de blancheur variant entre 5,2 et

15,3 % ISO ont été observés entre le blanchiment conventionnel et celui avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme source d'alcalinité.



**FIGURE 5.4** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'alcali d'une pâte CTMP.

Notre première constatation a été que l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment de la pâte CTMP n'était pas très efficace et particulièrement à des concentrations faibles en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, l'efficacité de blanchiment a été beaucoup moins grande qu'elle l'avait été avec la pâte TMP.

Le tableau 5.4 présente les résultats de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel. D'une façon générale, la consommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été équivalente avec l'utilisation des deux alcalis. Toutefois, la demande cationique est demeurée plus faible avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Afin de mieux comprendre pourquoi les blanchiments avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ne permettaient pas d'atteindre des niveaux de blancheur du même ordre que le blanchiment conventionnel, nous avons fait plusieurs autres essais, sans résultat concluant. Nous en



concluons que le vieillissement de cette pâte serait en partie responsable du problème. Il faut préciser que la pâte avait déjà quelques mois lorsque nous avons amorcé ces analyses. Elle avait perdu approximativement 7,0 % ISO depuis sa réception. Nous avons donc repris nos essais avec une nouvelle pâte CTMP provenant de la même usine et de la même essence.

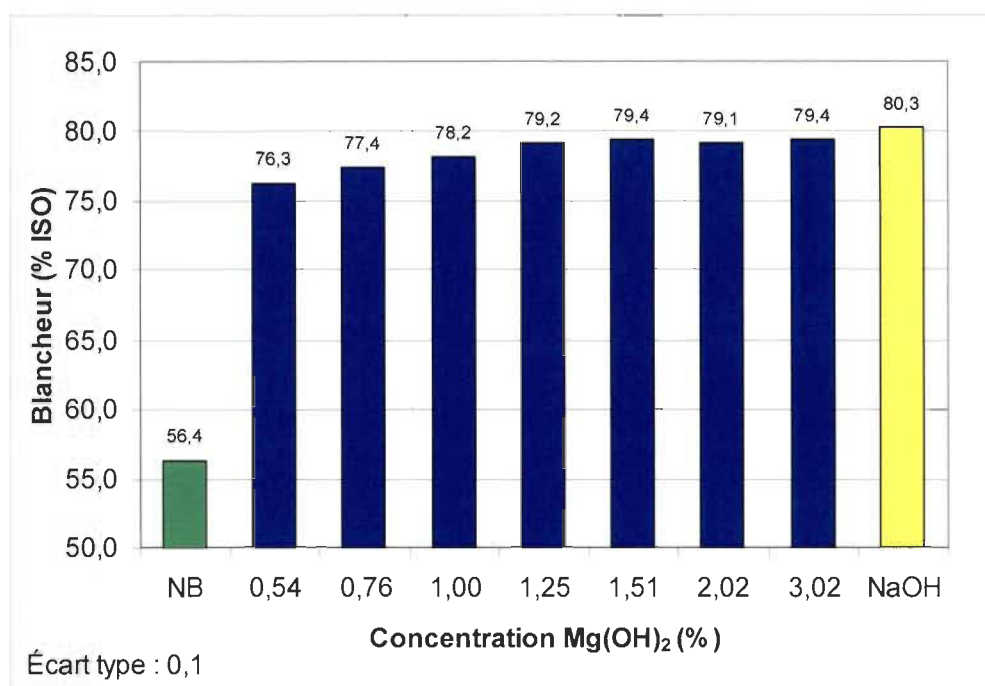
**TABLEAU 5.4 Variation de la demande cationique et de la concentration en peroxyde résiduel selon la concentration en  $H_2O_2$  et de l'alcali d'une pâte CTMP.**

Alcali	Concentration alcali (% p/p)	Concentration $H_2O_2$ (% p/p)	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,2$ )	$H_2O_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,01$ )
NaOH	1,66	1,00	6,6	0,02
	1,66	2,00	7,7	0,15
	2,36	3,00	9,5	0,42
	3,02	4,00	10,5	0,65
	3,66	5,00	12,2	1,05
$Mg(OH)_2$	1,66	1,00	3,1	0,02
	1,66	2,00	3,5	0,14
	2,36	3,00	4,4	0,40
	3,02	4,00	5,0	0,78
	3,66	5,00	4,3	1,20

### 5.2.2. Variation de la concentration en $Mg(OH)_2$

Avec la nouvelle pâte CTMP, nous avons varié la concentration en  $Mg(OH)_2$  à des concentrations de 4,00 % en  $H_2O_2$  et 3,00 % en  $Na_2SiO_3$ . Nous avons privilégié cette concentration en  $H_2O_2$  afin d'établir une comparaison avec la pâte TMP. La figure 5.5 présente les résultats obtenus suite à la variation de la concentration en  $Mg(OH)_2$ . Nous avons aussi fait un essai avec du NaOH comme source d'alcalinité à 4,00 % en  $H_2O_2$ . Avec le blanchiment conventionnel, nous avons obtenu une efficacité de blanchiment semblable à celle obtenue à la section 5.2.1, lors du blanchiment avec du NaOH de la

première pâte CTMP, nous avons obtenu 79,8 % ISO et avec la nouvelle, 80,3 % ISO a été atteint.



**FIGURE 5.5** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la pâte CTMP 2.

L'écart de blancheur entre le blanchiment conventionnel et celui avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a été très restreint, à 3,02 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , un écart de 0,9 % ISO a été obtenu. Avec la pâte CTMP 1, aux conditions similaires, l'écart était de 6,0 % ISO.

Contrairement à ce que nous avons obtenu avec la pâte TMP, la diminution de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'a pas permis d'augmenter la blancheur. Aux concentrations en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comprises entre 1,25 % à 3,02 %, nous avons maintenu le niveau de blancheur près de 79,4 % ISO.

La demande cationique a été à la hausse et la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été diminuée avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ce qui est présenté au tableau 5.5. Comme nous l'avons constaté à la section 5.1.2 avec la pâte TMP, l'augmentation de

l'alcali entraîne une consommation inutile en  $\text{H}_2\text{O}_2$  puisque la blancheur n'est pas améliorée.

**TABEAU 5.5 Variation de la demande cationique et de la concentration en peroxyde résiduel selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la pâte CTMP 2.**

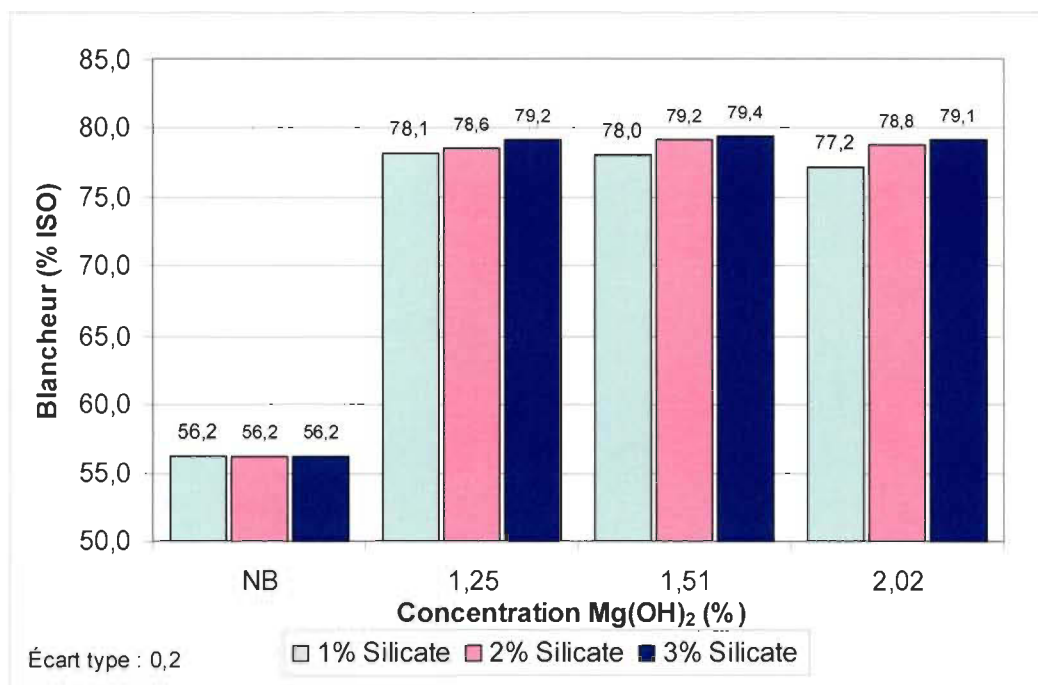
Concentration $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (% p/p)	Pâte CTMP 2	
	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,4$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,04$ )
0,54	3,1	2,71
0,76	3,3	2,37
1,00	4,1	2,08
1,25	5,1	1,98
1,51	4,0	1,77
2,02	5,7	1,56
3,02	5,6	1,41
NaOH	6,8	1,32

### 5.2.3. Variation de la concentration en silicate

Suite aux résultats obtenus lors de la variation de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , nous avons déterminé que les concentrations de 1,25 % à 2,02 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  seraient utilisées pour vérifier l'effet la variation du  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de 1,00 à 3,00 %. À la figure 5.6, les résultats sont présentés.

La réduction de la concentration à 1,00% en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a été défavorable à la blancheur, puisque le  $\text{H}_2\text{O}_2$  était moins bien stabilisé et par conséquent plus consommé. Les meilleurs résultats de blancheur ( $79,1 \pm 0,2$  %) ont été obtenus à des concentrations égales ou supérieures à 2,00% en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Le meilleur compromis pour la préparation de la liqueur a été jugé à 1,51 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et 2,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  à une concentration de 4,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La demande cationique et la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel ont aussi été évaluées dans le cadre de ces blanchiments (tableau 5.6). La variation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  n'a pas eu d'effet notable sur la demande cationique. Elle augmente lorsque la concentration de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  augmente, comme nous l'avons observé dans nos résultats précédents.



**FIGURE 5.6** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et de la concentration en silicate de sodium de la pâte CTMP 2.

D'autre part, la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel est plus élevée à 2,00 % et 3,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  qu'à 1,00 %. Cela indique que le  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été mieux stabilisé à ces concentrations en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . L'utilisation du  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  est donc importante pour maintenir la stabilité du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sur une pâte CTMP d'érable, Zhang et al. [14] avaient également observé que la présence du silicate dans ce cas était essentielle lors du blanchiment.

Pour la suite des analyses avec la pâte CTMP, nous avons opté pour les concentrations de 2,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et 1,51 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Nous avons donc réduit la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  du tiers et celle en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de moitié en comparaison avec les quantités ajoutées lors du blanchiment conventionnel.

**TABLEAU 5.6** Variation de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel selon les concentrations en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la pâte CTMP 2.

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 1,25 %		$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 1,51 %		$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 2,02 %	
Concentration $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (% p/p)	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,4$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,4$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,4$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )
1,00	4,3	1,76	5,1	1,50	5,0	1,30
2,00	3,9	2,01	5,0	1,83	5,3	1,67
3,00	5,1	1,98	4,0	1,77	5,7	1,56

### 5.3. Pâte désencrée

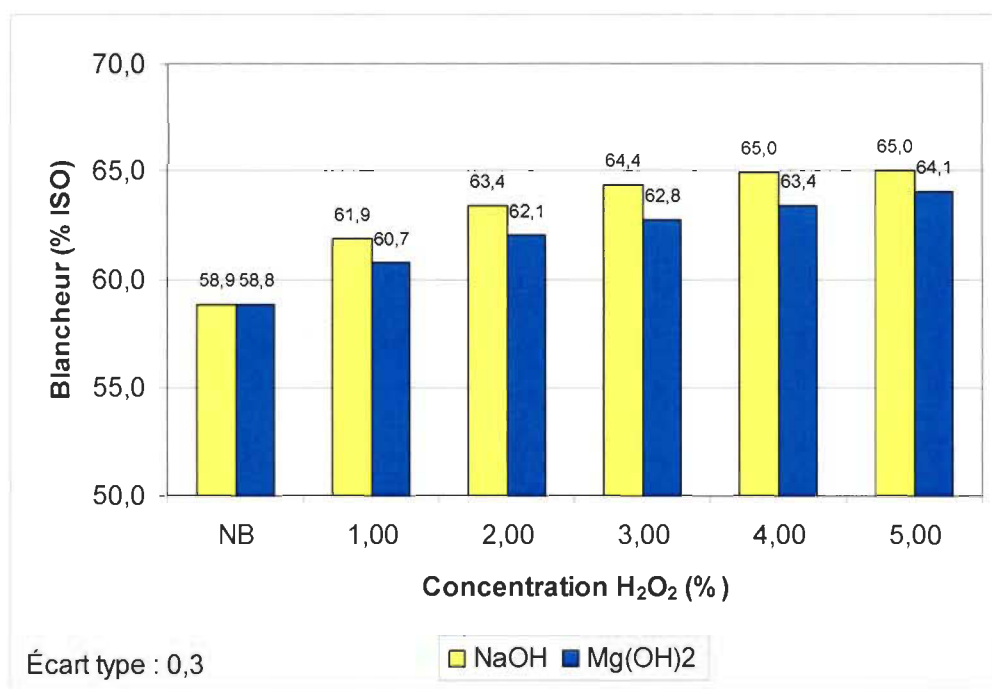
#### 5.3.1. Premières séries de blanchiment : comparaison NaOH / $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Comme pour les deux autres pâtes, la première série de blanchiment a été effectuée selon la méthode conventionnelle (avec NaOH) à des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  variant de 1,00 % à 5,00 %. Au cours de la deuxième série, le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a été utilisé en remplacement de NaOH aux mêmes concentrations d'alcali et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les conditions ont été décrites à la section 4.3.3.

La figure 5.7 présente les résultats des blancheurs obtenus suite aux blanchiments. Étant donné que la pâte désencrée contient des particules d'encre et autres contaminants, les gains de blancheur sont beaucoup moins élevés qu'avec les deux pâtes précédentes. En fait, ces particules masquent une partie de l'effet de blanchiment. L'utilisation de NaOH comme source d'alcalinité a permis d'atteindre des gains de blancheur supérieurs à ceux obtenus avec les essais contenant du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

L'écart de blancheur entre les deux séries a varié entre 0,9 % ISO à 1,6 % ISO. Ces écarts sont moins élevés qu'avec les précédentes pâtes TMP et CTMP, et les niveaux de blancheur aussi.

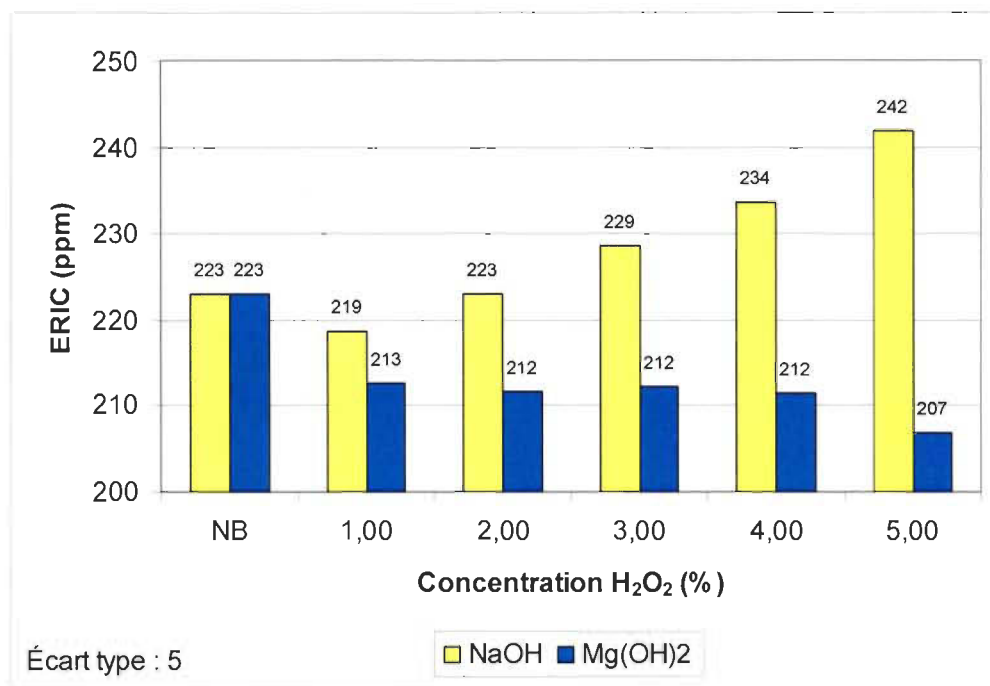
Pour déterminer la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  à utiliser, nous nous sommes basés sur l'efficacité de blanchiment avec le  $\text{NaOH}$ . À partir de 3,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les gains de blancheur ne sont plus significativement différents car en tenant compte de l'erreur expérimentale ( $\pm 0,3$  % ISO), les valeurs de 64,4 % ISO et 65,0 % ISO conduisent au même résultat (64,7 % ISO). Ainsi, il est tout à fait inutile d'ajouter des quantités supérieures à 3,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans cette optique, il ne devient pas avantageux d'utiliser des concentrations supérieures en  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  malgré le fait que la blancheur soit améliorée. Le but de notre étude est vérifié, il n'est pas avantageux d'utiliser du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en remplacement du  $\text{NaOH}$  dans des conditions similaires. Nous avons donc opté pour l'optimisation de nos conditions à 3,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ainsi, un écart de 1,6 % ISO entre les deux types de blanchiment a été obtenu à cette concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**FIGURE 5.7** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'alcali d'une pâte désencrée.

Puisque nous avons mentionné que des particules d'encre contaminaient notre pâte, nous avons vérifié la concentration effective d'encre résiduelle (ERIC) de nos feuilles. Cette

analyse nous donne un aperçu de la quantité d'encre présente à la surface de la feuille. Comme l'encre n'est pas nécessairement répartie de façon homogène à la surface, il faut prendre un peu de recul lors de l'interprétation des résultats. La figure 5.8 montre les résultats obtenus lors de nos premiers essais de blanchiment.



**FIGURE 5.8** Variation d'ERIC selon la concentration en  $H_2O_2$  et de l'alcali de la pâte désencrée.

Nous pouvons constater que l'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  avec NaOH comme source d'alcalinité augmente la quantité d'encre à la surface des feuilles. Nous supposons que le blanchiment fractionne les particules d'encre principalement aux concentrations élevées en  $H_2O_2$  (et élevées en NaOH), donnant l'impression qu'il y a plus d'encre en surface. D'autre part, les valeurs d'ERIC des pâtes blanchies à 3,00 % en  $H_2O_2$  et moins ne sont pas significativement différentes de la pâte non blanchie parce qu'elles sont comprises dans l'intervalle d'erreur ( $\pm 5$  ppm). Les blanchiments avec  $Mg(OH)_2$  ont peu d'effet sur ERIC.

La demande cationique et la concentration en  $H_2O_2$  résiduel ont été mesurées lors des deux séries de blanchiment, les résultats sont présentés dans le tableau 5.7. L'utilisation de NaOH a favorisé l'augmentation de la demande cationique à mesure que la

concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmentait tandis que l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'a eu que très peu d'effet sur la demande cationique. Ceci nous indique que moins de résidus anioniques ont été formés avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel ont été supérieures dans le cas du blanchiment utilisant  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Ceci est en accord avec le fait qu'il y a eu moins de dégradation chimique. Il faut également se rappeler que l'efficacité de blanchiment n'a pas été aussi élevée avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

**TABLEAU 5.7 Variation de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  selon la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'alcali d'une pâte désencrée.**

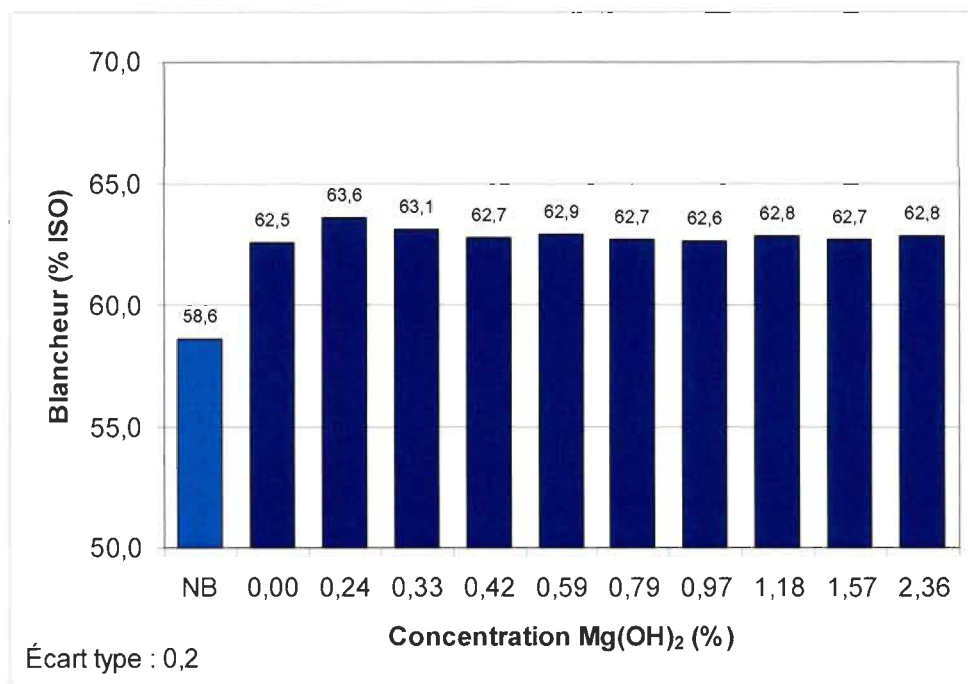
Alcali	Concentration alcali (% p/p)	Concentration $\text{H}_2\text{O}_2$ (% p/p)	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,3$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,05$ )
NaOH	1,66	1,00	7,4	0,27
	1,66	2,00	7,6	0,88
	2,36	3,00	10,7	1,32
	3,02	4,00	11,8	1,46
	3,66	5,00	13,7	1,55
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1,66	1,00	1,6	0,59
	1,66	2,00	1,5	1,32
	2,36	3,00	1,4	2,19
	3,02	4,00	1,5	2,82
	3,66	5,00	1,5	3,67

### 5.3.2. Variation de la concentration en $\text{Mg}(\text{OH})_2$

À des concentrations de 3,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 3,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a été variée de 0,00 % à 2,36 %. Les résultats sont présentés à la figure 5.9. La diminution de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  conduit à l'obtention d'un plateau à 62,8 % ISO. Toutefois, à des faibles concentrations en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (0,24 % et 0,33 %), une élévation de la blancheur est obtenue. À 0,00 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , un effet de blanchiment est obtenu grâce à l'ajout du  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , qui fournit un minimum d'alcalinité nécessaire à



la formation de l'anion  $\text{HOO}^-$  responsable du blanchiment. Nous pouvons donc affirmer que l'élévation de la blancheur de 58,6 % ISO à 62,5 % ISO est due à l'alcalinité fournie par le silicate  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Le 1 % ISO supplémentaire est obtenu grâce à l'alcalinité fournie par le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

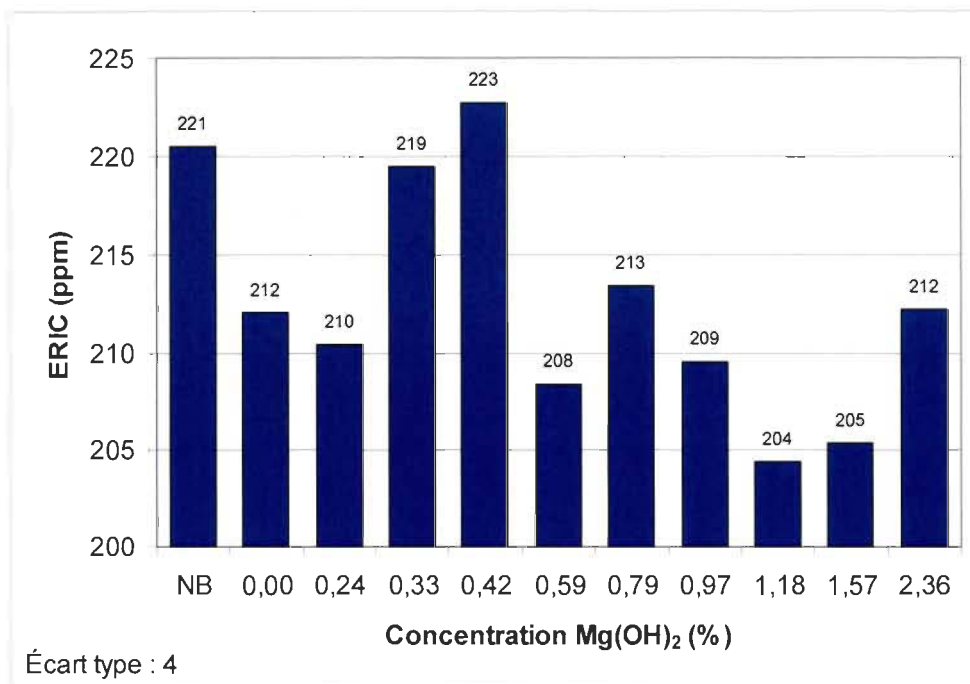


**FIGURE 5.9** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sur la pâte désencrée.

Suite à ces essais, nous avons évalué les valeurs d'ERIC (figure 5.10). Les valeurs ont oscillé entre 204 ppm et 223 ppm. Comme nous l'avons mentionné, les particules d'encre ne sont pas distribuées de façon uniforme à la surface de la feuille. Nous considérons que tous ces résultats sont similaires, la réduction de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'a donc pas d'effet sur ERIC.

La demande cationique et la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel ont été mesurées (tableau 5.8). La demande cationique a varié entre  $1,2 \pm 0,1$  meq/L et  $1,4 \pm 0,1$  meq/L. Puisque ces valeurs ne sont pas différentes, nous pouvons affirmer que la variation de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'a pas eu d'effet sur la demande cationique. Cependant, la

présence de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  entraîne une faible réduction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel. Ces tendances n'ont pas été observées avec les pâtes TMP et CTMP.



**FIGURE 5.10** Variation d'ERIC selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sur la pâte désencrée.

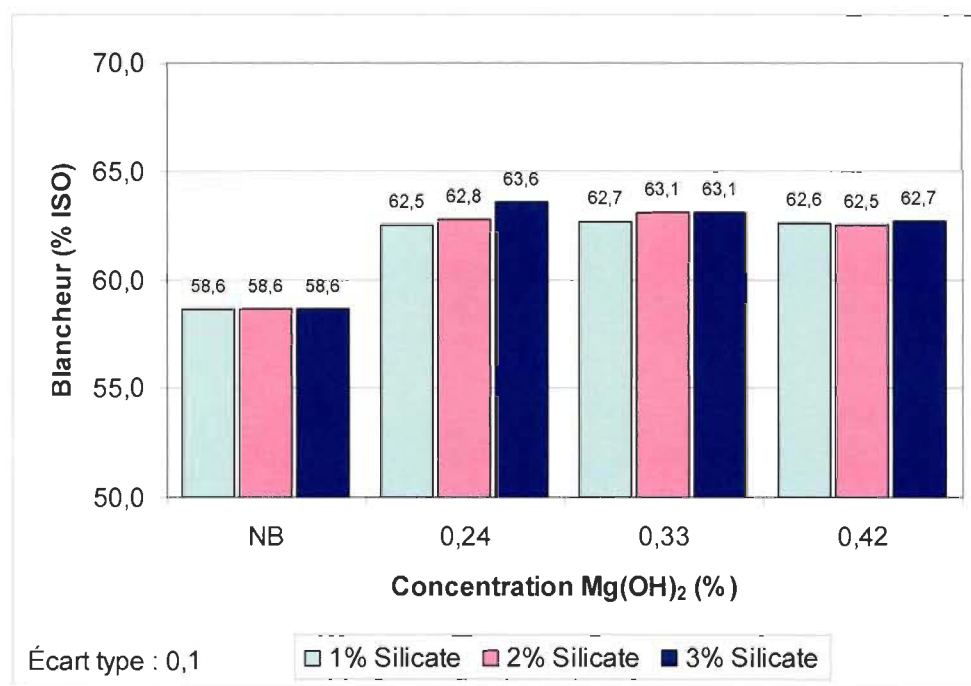
**TABLEAU 5.8** Variation de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la pâte désencrée.

Concentration $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (% p/p)	Pâte désencrée	
	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,05$ )
0,00	1,2	2,38
0,24	1,4	2,25
0,33	1,4	2,21
0,42	1,4	2,18
0,59	1,3	2,15
0,79	1,3	2,18
0,97	1,3	2,16
1,18	1,2	2,03
1,57	1,2	2,11
2,36	1,4	2,19

Les faibles concentrations en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sont plus avantageuses lors du blanchiment à 3,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c'est-à-dire une concentration réduite de 90% par rapport à celle utilisée avec  $\text{NaOH}$ .

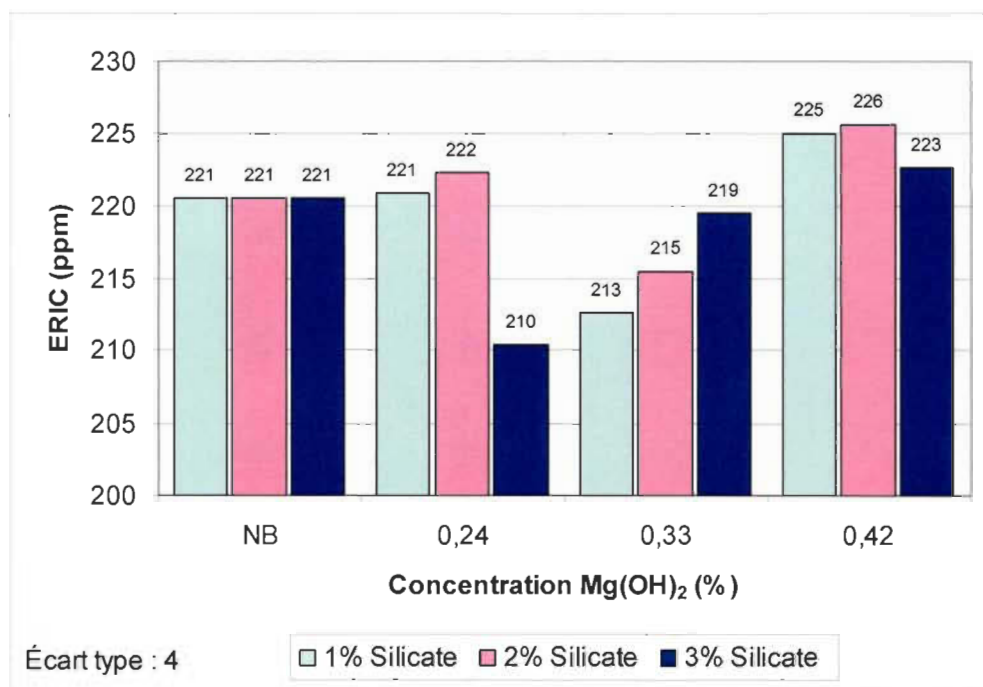
### 5.3.3. Variation de la concentration en silicate

À une concentration de 3,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nous avons fait varier la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de 1,00 % à 3,00 %. Les concentrations de 0,24 %, 0,33 % et 0,42 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ont été utilisées pour faire cette vérification et les résultats de blancheur sont présentés à la figure 5.11. La blancheur maximale a été obtenue à 3,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et 0,24 % en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Dans cette série d'expérimentation il n'a pas été possible de conserver le niveau de blancheur avec des concentrations plus faibles en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .



**FIGURE 5.11** Variation de la blancheur selon la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et de la concentration en silicate de sodium de la pâte désencrée.

La figure 5.12 montre les valeurs d'ERIC, qui varient entre 210 ppm et 226 ppm. Comme il l'a été mentionné précédemment, il n'est pas possible d'établir une tendance avec les valeurs d'ERIC puisque la répartition de l'encre à la surface des feuilles n'est pas nécessairement homogène et les valeurs sont trop rapprochées. Nous pouvons donc affirmer que la variation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  n'a pas d'effet sur ERIC.



**FIGURE 5.12** Variation d'ERIC selon la concentration en  $\text{Mg(OH)}_2$  et la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de la pâte désencrée.

Dans le tableau 5.9, nous pouvons remarquer que la demande cationique a été inférieure pour une concentration de 1,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  pour les 2 plus faibles concentrations en  $\text{Mg(OH)}_2$ . Les taux en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel ont très peu variés et sont élevés. Ceci nous indique qu'il y a une faible consommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  au cours de ces blanchiments, ce qui a été constaté lors de notre analyse du niveau de blancheur.

Suite à ces observations, les conditions choisies pour la suite de nos essais sur la pâte désencrée à une concentration de 3,00 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont 3,00 % en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et 0,24 % en  $\text{Mg(OH)}_2$ .

**TABLEAU 5.9** Variation de la demande cationique et de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  selon les concentrations en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la pâte désencrée.

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 0,24 %		$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 0,33 %		$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : 0,42 %	
Concentration $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (% p/p)	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (% p/p) ( $\pm 0,03$ )
1,00	0,9	2,33	0,5	2,27	1,1	2,21
2,00	1,1	2,31	1,1	2,26	1,2	2,25
3,00	1,4	2,25	1,4	2,21	1,4	2,18

#### 5.4. Liqueurs optimisées

Un rappel des conditions optimales de la préparation des liqueurs de blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pour les pâtes TMP, CTMP et désencrée est présenté dans cette section-ci. Comme nous l'avons mentionné, la liqueur conventionnelle (avec  $\text{NaOH}$ ) a déjà été optimisée dans le cadre d'une autre étude [52]. Les conditions qui ont été utilisées pour la suite des analyses sont présentées au tableau 5.10.

**TABLEAU 5.10** Composition des liqueurs de blanchiment après optimisation.

Réactifs	Concentration (% p/p)					
	Pâte TMP		Pâte CTMP		Pâte désencrée	
	$\text{NaOH}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{NaOH}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{NaOH}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
$\text{H}_2\text{O}_2$	4,00%	4,00%	4,00%	4,00%	3,00%	3,00%
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	3,00%	2,00%	3,00%	2,00%	3,00%	3,00%
Alcali	3,02%	0,76%	3,02%	1,51%	2,36%	0,24%

Nous avons ensuite vérifié l'effet du temps de rétention et nous avons évalué l'effet de l'augmentation de la consistance sur la blancheur avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{NaOH}$  comme source d'alcalinité.

### 5.5. Variation du temps de réaction

L'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) est une base faiblement dissociée contrairement à  $\text{NaOH}$  qui est une base forte. La vitesse de réaction de blanchiment avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est ainsi être plus lente [30]. En tenant compte de ce fait, nous avons évalué la variation du temps de réaction de blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Le tableau 5.11 présente tous les résultats obtenus pour des temps variant entre 2 et 5 heures pour les pâtes TMP, CTMP et désencrées.

**TABLEAU 5.11 Effet de la variation du temps de rétention sur les pâtes TMP, CTMP et désencrée avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .**

Pâte	Temps	Blancheur (% ISO) ( $\pm 0,2$ )	ERIC (ppm) ( $\pm 4$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,1$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ résiduel (%) ( $\pm 0,06$ )
TMP	NB	59,3	-	-	-
	2 heures	72,0	-	2,0	2,73
	3 heures	72,7	-	2,2	2,68
	4 heures	73,2	-	2,3	2,52
	5 heures	73,2	-	2,4	2,45
CTMP	NB	55,8	-	-	-
	2 heures	77,0	-	3,7	1,84
	3 heures	79,2	-	5,0	1,83
	4 heures	79,7	-	5,1	1,26
	5 heures	80,3	-	5,3	1,24
Désencrée	NB	58,7	225	-	-
	2 heures	62,8	213	1,3	2,35
	3 heures	63,6	210	1,4	2,25
	4 heures	63,7	210	1,4	2,17
	5 heures	63,8	211	1,3	2,08

La blancheur de la pâte TMP a varié de 72,0 % ISO à 73,2 % ISO pour des temps de 2 heures à 5 heures et celle-ci a atteint son niveau maximum après 4 heures de réaction. La blancheur maximale de la pâte CTMP est obtenue après 5 heures de réaction et dans le cas de la pâte désencrée, elle est obtenue après 3 heures.

D'une façon générale, l'augmentation du temps de réaction de 3 à 5 heures a peu d'effet sur la demande cationique. Le taux de  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel diminue avec le temps, ce qui s'est traduit par une élévation du niveau de blancheur dans le cas de la pâte CTMP.

Dans le cas de la pâte désencrée, la valeur d'ERIC n'a pas été influencée par le temps de réaction (variation de 210 ppm à 213 ppm entre 2 heures et 5 heures).

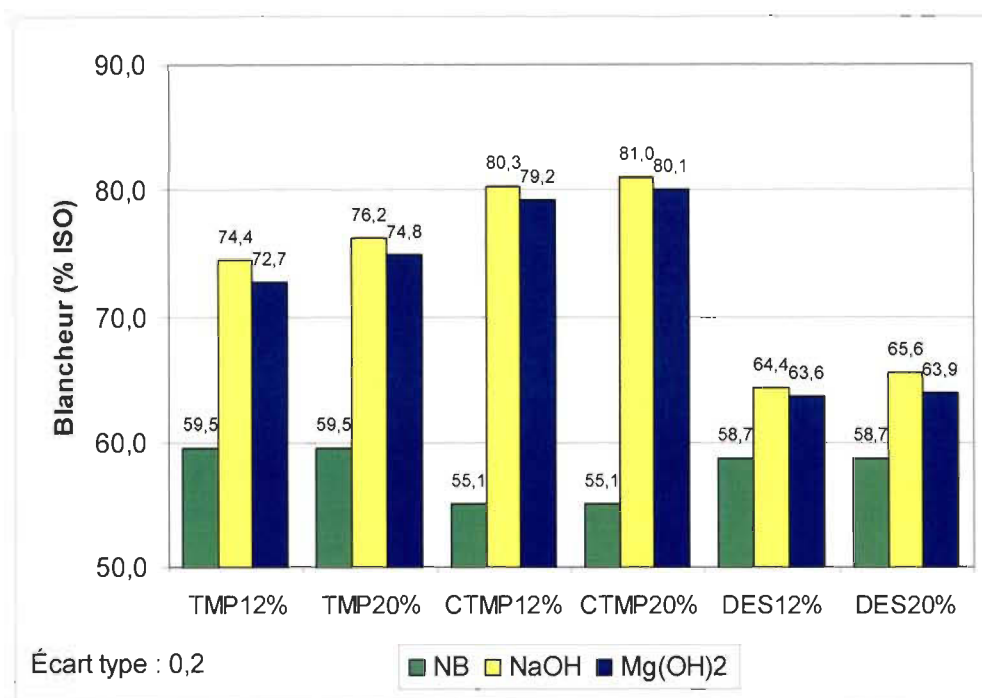
Dans le but d'établir des comparaisons entre les pâtes blanchies, nous avons opté pour un temps de rétention de 3 heures pour les pâtes TMP, CTMP et désencrée.

## **5.6. Variation de la consistance**

En principe, les niveaux de blancheur sont améliorés lorsque la consistance d'une pâte est augmentée lors du blanchiment. Ceci s'expliquant par la réduction de la quantité d'eau dans la pâte permettant une augmentation de la concentration des réactifs, donc un rapprochement entre les groupements fonctionnels et les anions perhydroxyles. Il en résulte une augmentation des réactions chimiques et donc de la blancheur. Dans cette optique, nous avons vérifié l'effet d'une augmentation de la consistance (12 % et 20 % de consistance) pour les deux sources d'alcalinité, ce qui est présenté à la figure 5.13.

Dans tous les cas, l'augmentation de la consistance à 20 % permet d'améliorer la blancheur. La blancheur de la pâte TMP a été élevée d'environ 2 % ISO avec NaOH et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , correspondant à des blancheurs respectives de 76,2 % ISO et 74,8 % ISO. La blancheur de la pâte CTMP a été augmentée d'environ 1 % ISO ce qui correspond à 81,0 % ISO et 80,1 % ISO selon l'ordre respectif.

Avec la pâte désencrée, une augmentation d'environ 1 % ISO a été obtenue (65,6 % ISO avec NaOH et 63,9 % ISO avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).



**FIGURE 5.13 Effet de la variation de la consistance sur la blancheur des pâtes.**

Avec la pâte TMP, un écart de 1,7 % ISO existe entre le blanchiment conventionnel et celui utilisant  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  à 12 % de consistance, tandis qu'à 20 % de consistance, il est de 1,4 % ISO. Dans le cas de la pâte CTMP, les écarts de blancheur à 12 % et 20 % de consistance entre les deux types de blanchiment sont respectivement de 1,1 % ISO et de 0,9 % ISO. Finalement, pour la pâte désencrée, les écarts de blancheur à 12 % et 20% de consistance sont de 0,8 % ISO et de 1,7 % ISO. Au tableau 5.12, les résultats de la demande cationique, de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel et d'ERIC sont présentés.

Les mêmes effets sont observés avec les deux sources d'alcalinité. L'élévation de la consistance engendre une augmentation de la demande cationique, et elle demeure supérieure avec l'utilisation de NaOH. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel diminue avec l'élévation de la consistance et c'est avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont les plus élevées. Il va sans dire que l'augmentation de la blancheur à une plus haute consistance conduit à une diminution des réactifs ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et par conséquent une augmentation de la formation des produits, entre autre des détritiques anioniques (demande cationique). Finalement, la variation de la consistance n'a pas entraîné pas de modification sur ERIC.



**TABLEAU 5.12 Effet de la variation de la consistance sur les pâtes.**

Pâte	Échantillon	ERIC (ppm) ( $\pm 7$ )	Demande cationique (meq/L) ( $\pm 0,4$ )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> résiduel (%) ( $\pm 0,2$ )
TMP	NB	-	-	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	-	2,2	2,68
	NaOH - 12% consistance	-	11,6	1,33
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	-	4,5	2,24
	NaOH - 20% consistance	-	22,7	1,09
CTMP	NB	-	-	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	-	5,0	1,83
	NaOH - 12% consistance	-	6,8	1,32
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	-	6,8	1,24
	NaOH - 20% consistance	-	14,9	0,87
Désencrée	NB	222	-	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	210	1,4	2,25
	NaOH - 12% consistance	229	10,7	1,32
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	219	2,3	2,03
	NaOH - 20% consistance	213	19,3	0,96

### 5.7. Conditions préconisées

À la suite de ces derniers essais, les conditions de blanchiment qui ont finalement été retenues pour les trois types de pâtes sont un temps de rétention de 3 heures et des consistances de 12 % et 20 %. Le choix de deux consistances est simple : nous avons choisi une condition similaire à une usine de la région (12 % de consistance) et nous avons opté pour une consistance plus élevée qui permet d'atteindre une blancheur plus élevée. La composition des liqueurs de blanchiment a été décrite à la section 5.2.3 « Liqueurs optimisées ». Nous avons par la suite établi une comparaison entre le blanchiment conventionnel et celui utilisant Mg(OH)<sub>2</sub> pour chacune des pâtes.

## CHAPITRE 6

### RÉSULTATS ET DISCUSSION : CARACTÉRISATION

Ce chapitre présente les résultats obtenus suite à la caractérisation chimique et physique des pâtes blanchies. Une comparaison entre le blanchiment conventionnel avec le NaOH et celui utilisant le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme source d'alcalinité a été réalisée. Les conditions optimales de blanchiment déterminées au chapitre cinq ont été utilisées.

#### 6.1. Rendement

Les rendements de blanchiment ont été mesurés aux consistances de 12 % et 20 %. Dans tous les cas, les blanchiments avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ont favorisé des rendements supérieurs en comparaison aux blanchiments conventionnels (figure 6.1). Avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , les rendements ont varié de 97,0 % à 99,1 % tandis qu'avec NaOH, ils ont varié de 95,3 % à 98,0 %.

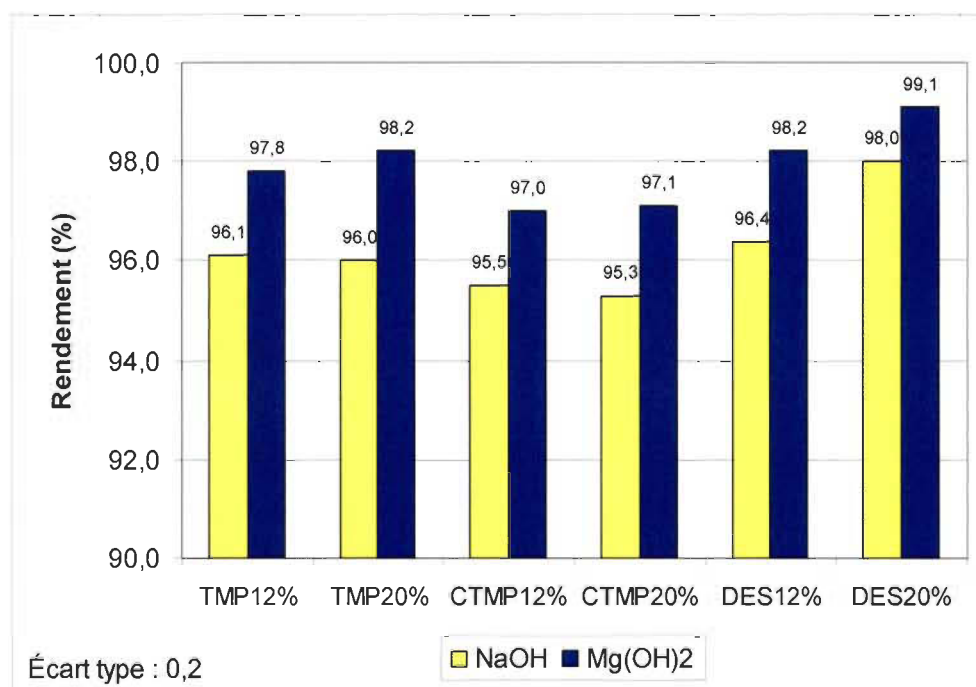


FIGURE 6.1 Rendement de blanchiment des pâtes.

Ceci indique que pour des niveaux de blancheur similaires, où les écarts de blancheur varient entre 0,9 % ISO et 1,7 % ISO,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  préserve le rendement de pâte blanchie d'environ 1 à 2 % en réduisant les réactions de dissolution de la pâte. Par conséquent, ce blanchiment est nécessairement favorable à la réduction de la matière organique dans les effluents de blanchiment. Des résultats suivant cette tendance ont été obtenus par He et al. [2] sur une pâte TMP. Indépendamment de la source d'alcalinité utilisée, la pâte désencrée a obtenu la plus faible blancheur et a obtenu le meilleur rendement, tandis que la pâte CTMP a obtenu le plus faible rendement et une blancheur maximale.

## 6.2. Propriétés chimiques

### 6.2.1. pH initial et final de la liqueur de blanchiment

L'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a favorisé un pH moins élevé avant et après le blanchiment que le blanchiment conventionnel, ce qui est présenté au tableau 6.1. Un effet de blanchiment a été observé même si le pH n'était pas aux environs de 11 avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

**TABLEAU 6.1 Comparaison des pH initiaux et finaux lors du blanchiment.**

Pâte	Échantillon	pH de liqueur ( $\pm 0,04$ )	
		Initial	Final
TMP	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 12% consistance	8,70	6,78
	$\text{NaOH}$ - 12% consistance	10,96	8,43
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 20% consistance	8,58	7,08
	$\text{NaOH}$ - 20% consistance	10,98	8,49
CTMP	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 12% consistance	9,08	7,48
	$\text{NaOH}$ - 12% consistance	10,80	7,40
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 20% consistance	9,02	7,41
	$\text{NaOH}$ - 20% consistance	10,72	7,57
Désencrée	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 12% consistance	9,48	7,86
	$\text{NaOH}$ - 12% consistance	11,14	10,06
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 20% consistance	9,39	7,84
	$\text{NaOH}$ - 20% consistance	11,03	9,62

### 6.2.2. Acides carboxyliques, matières extractibles et lignine dissoute

Lors du blanchiment au  $H_2O_2$ , une des principales réactions est l'oxydation des groupements carbonyles de la lignine par l'anion  $HOO^-$  en acides carboxyliques. Ces groupements de type électroattracteurs désactivent les groupements chromophores de la lignine ce qui conduit à une perte de coloration et par conséquent un effet de blanchiment.

Pour des niveaux de blancheur similaires, le blanchiment avec  $Mg(OH)_2$  comme source d'alcalinité a produit moins d'acides carboxyliques (tableau 6.2).

**TABLEAU 6.2 Propriétés chimiques des pâtes blanchies.**

Pâte	Échantillon	Blancheur (% ISO) ( $\pm 0,1$ )	Acides carboxyliques (mmol/kg) ( $\pm 3$ )	Matières extractibles (%) ( $\pm 0,1$ )	Lignine dissoute (%) ( $\pm 0,01$ )
TMP	NB	59,4	134	1,6	-
	$Mg(OH)_2$ - 12% cons.	73,2	158	1,0	-
	NaOH - 12% cons.	74,4	245	1,0	-
	$Mg(OH)_2$ - 20% cons.	75,3	190	1,0	0,34
	NaOH - 20% cons.	76,2	243	0,9	0,77
CTMP	NB	55,9	93	0,8	-
	$Mg(OH)_2$ - 12% cons.	78,3	122	0,6	-
	NaOH - 12% cons.	79,9	140	0,5	-
	$Mg(OH)_2$ - 20% cons.	79,7	125	0,6	0,65
	NaOH - 20% cons.	81,0	152	0,5	1,29
Désencrée	NB	58,5	105	0,8	-
	$Mg(OH)_2$ - 12% cons.	63,1	116	0,6	-
	NaOH - 12% cons.	64,5	151	0,5	-
	$Mg(OH)_2$ - 20% cons.	63,9	124	0,6	0,15
	NaOH - 20% cons.	65,2	179	0,6	0,59

L'augmentation de la consistance a fait augmenter la concentration en acides carboxyliques des pâtes blanchies, ce qui est en accord avec l'élévation de la blancheur.

Les écarts entre le niveau d'acides produits selon la méthode conventionnelle et le blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ont été plus marquées avec la pâte TMP. C'est également avec cette pâte que les plus hautes concentrations d'acides ont été obtenues. Puisque la pâte TMP contient plus de lignine que la pâte CTMP, il est logique d'oxyder une plus grande quantité de groupements fonctionnels sur la lignine de la pâte TMP.

Dans le cas de la pâte désencrée, peu d'acides carboxyliques ont été formés avec le blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Les résultats des acides carboxyliques de la pâte TMP blanchie sont en accord avec les résultats obtenus par He et al. [31].

Le contenu en matières extractibles a été diminué avec le blanchiment de la pâte TMP (tableau 6.2). Les deux sources d'alcalinité ont permis la même réduction sur la pâte TMP. Le blanchiment des pâtes CTMP et désencrée n'a peu ou pas réduit les matières extractibles.

La quantité de lignine dissoute après le blanchiment est d'environ 2 fois plus élevée avec le blanchiment conventionnel des pâtes TMP et CTMP à 20 % de consistance. Avec la pâte désencrée, une concentration 4 fois plus élevée en lignine dissoute a été obtenue avec le blanchiment conventionnel, tel que présenté au tableau 6.2. Les coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) utilisés pour les pâtes TMP et CTMP sont respectivement de  $21,9 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $12,2 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [54]. Celui utilisé pour la pâte désencrée est le même que pour la pâte TMP puisque la pâte désencrée contient majoritairement de la pâte TMP (70 % de vieux journaux).

Comme l'ont démontré He et al. [2,29], l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment permettrait de réduire les réactions de dissolution de la lignine oxydée ce qui signifie moins de lignine en solution dans le filtrat. Le pH moins élevé au cours de la réaction serait entre autre responsable de cette réduction, ce que nous avons obtenu en laboratoire et qui est appuyé par la littérature [2].

### 6.2.3. Bilan du magnésium et du sodium

Nous nous sommes demandés où se retrouvait le Mg après le blanchiment. Cet atome divalent pourrait fort bien se trouver adsorbé sur la pâte blanchie ou dans l'effluent. Nous avons donc évalué la concentration en Mg de l'effluent et de la pâte blanchie. Nous avons également vérifié la teneur en Na de la pâte blanchie de façon conventionnelle et de son effluent.

La concentration en Mg et en Na des pâtes blanchies à 20 % de consistance et de leur effluent pour chaque alcali respectif a été déterminée par ICP-OES. Le tableau 6.3 présente le bilan de ces métaux.

**TABLEAU 6.3 Bilan du Mg et du Na après blanchiment**

Pâte	Échantillon	Mg (%)		Na (%)	
		Pâte	Effluent	Pâte	Effluent
<b>TMP</b>	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% cons.	38	62	-	-
	NaOH - 20% cons. *	-	-	11	89
<b>CTMP</b>	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% cons.	37	63	-	-
	NaOH - 20% cons.	-	-	12	88
<b>Désencrée</b>	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% cons.	79	21	-	-
	NaOH - 20% cons.	-	-	12	88

\* La concentration en sodium dans l'effluent a été estimée. Voir à la section suivante.

À l'exception de l'échantillon de pâte TMP blanchie avec NaOH comme source d'alcalinité, la teneur en Mg et Na a été mesurée à la fois dans la pâte et dans l'effluent et c'est à partir de la sommation des deux résultats que nous avons établi les proportions présentées dans le tableau. Les détails du calcul de la concentration de l'échantillon (\*) sont présentés à la section suivante.

La teneur en Na des pâtes blanchies de façon conventionnelle est similaire dans les trois cas, environ 12 % du sodium demeure dans la pâte. Dans le cas du Mg, les pâtes TMP et

CTMP en conserveraient environ 38 % tandis que le résiduel se retrouve dans l'effluent. La pâte blanchie désencrée a quant à elle retenue 2 fois plus de magnésium.

### 6.2.3.1. Exemple de calcul : pâte TMP avec NaOH

La teneur en Na de la pâte TMP blanchie a été mesurée par ICP-OES. Cette valeur est de 1950 mg/kg. Toutefois, il n'a pas été possible de mesurer la teneur en Na de l'effluent à cause d'un problème technique. Afin de déterminer la proportion de Na qui est restée dans la pâte après le blanchiment, les calculs suivants ont été faits.

Tout d'abord, la quantité de NaOH qui a été ajoutée à la liqueur au moment du blanchiment est de 0,6042 g qui correspond à 3,02 % (p/p). À l'aide de l'équation ci-dessous, il est possible de trouver la concentration en Na (mg/kg) qui a été ajoutée au moment du blanchiment.

$$Conc.Na(mg / kg) = \frac{mNaOH(g) \times \frac{MM Na}{MM NaOH} \times \frac{1000mg}{g}}{masse\ pâte(kg)} = \frac{0,6042 \times \frac{22,99}{40,00} \times 1000}{0,02000} = 17365$$

Donc, une concentration de 17 365 mg/kg de Na a été ajoutée dans la pâte au moment du blanchiment. Ensuite, le rapport entre la concentration en Na trouvée par ICP et la concentration ajoutée au moment du blanchiment permet de déterminer la teneur en Na à la fin du blanchiment, tel que présenté à l'équation qui suit.

$$Teneur\ Na\ pâte(\%) = \frac{Valeur\ ICP\ Na}{Quantité\ ajoutée\ Na} \times 100 = \frac{1950}{17365} \times 100 = 11\%$$

La pâte blanchie conserve 11% du Na qui a été initialement été ajouté. Le résiduel correspondant à 89% se retrouve donc dans l'effluent de blanchiment.

### 6.3. Propriétés mécaniques et optique

Lors de la fabrication d'un papier, les propriétés physiques des fibres sont également à considérer. Il est donc essentiel de vérifier l'impact du blanchiment avec  $Mg(OH)_2$  comme alcali sur les propriétés mécaniques.

Dans ce cas-ci, nous avons choisi les trois pâtes blanchies à 20 % de consistance avec  $Mg(OH)_2$  et NaOH comme alcalis et les résultats obtenus suite aux tests physiques sont présentés au tableau 6.4.

**TABEAU 6.4 Propriétés physiques et optique des pâtes à 20% de consistance.**

Pâte	Échantillon	Opacité (optique) (%) ( $\pm 0,2$ )	Longueur de rupture (km) ( $\pm 0,1$ )	Déchirure ( $mN \times \frac{m^2}{g}$ ) ( $\pm 0,1$ )	Indice d'éclatement ( $kPa \times \frac{m^2}{g}$ ) ( $\pm 0,1$ )
TMP	NB	96,7	4,5	7,5	2,3
	$Mg(OH)_2$	90,2	4,4	7,7	2,3
	NaOH	88,4	4,7	7,8	2,7
CTMP	NB	94,8	0,9	4,7	0,3
	$Mg(OH)_2$	84,2	1,2	6,2	0,4
	NaOH	83,7	1,6	7,4	0,6
Désencrée	NB	97,3	3,9	8,2	2,2
	$Mg(OH)_2$	95,0	4,1	8,3	2,4
	NaOH	91,4	5,0	8,2	3,0

Le blanchiment conventionnel entraîne une baisse plus importante de l'opacité que le blanchiment avec  $Mg(OH)_2$  en comparaison avec la pâte non blanchie. Cette différence est attribuable à la perte plus élevée de matières organiques qui survient lors du blanchiment conventionnel, ce qui est confirmé avec les résultats de rendement après blanchiment. De plus, une plus grande perte de fibres fines peut également expliquer la diminution de l'opacité. Cette propriété optique qui indique comment la lumière est diffusée au travers et derrière un papier. Plus une feuille sera opaque, moins elle laissera



la lumière diffuser au travers, et il sera plus difficile de voir les caractères d'impression à l'endos de cette feuille. Il est donc avantageux d'obtenir une opacité élevée. La présence des fibres fines permet de combler les espaces entre les fibres plus longues, augmentant l'opacité.

La longueur de rupture et l'indice d'éclatement sont plus élevés avec le blanchiment conventionnel des pâtes TMP, CTMP et désencrée. De plus, l'indice de déchirure est amélioré avec le blanchiment conventionnel des pâtes TMP et CTMP et demeure inchangé lors du blanchiment de la pâte désencrée. Le blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'amène peu ou pas d'amélioration sur les propriétés mécaniques des fibres en comparaison avec la pâte non blanchie. He et al. [31] ont obtenu des résultats semblables dans le cas de la longueur de rupture de pâtes blanchies TMP d'épinette et CTMP d'érable avec le remplacement de  $\text{NaOH}$  par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Deux phénomènes peuvent expliquer cet état de fait. Tout d'abord, une réduction de la concentration en acides carboxyliques a été obtenue avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par rapport au blanchiment conventionnel. Cette diminution de groupements a donc nécessairement eu un impact négatif sur la capacité de gonflement des fibres, comme l'a suggéré Scallan [32]. De plus, le niveau d'alcalinité plus faible aurait réduit la liaison entre les fibres [33]. Dans un deuxième temps, la présence du cation divalent  $\text{Mg}^{2+}$  pourrait entraîner une réduction du gonflement des fibres. En effet, ceux-ci se lieraient aux acides carboxyliques, qui sont sous forme ionisée, à titre de contre-ion. Les ions divalents comme le  $\text{Ca}^{2+}$  et le  $\text{Mg}^{2+}$  liés aux acides réduisent les liaisons entre les fibres entraînant une perte des forces mécaniques en comparaison avec les ions monovalents comme  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  qui eux permettent des meilleures forces, comme l'ont montré Scallan et al. [55].

Ainsi, selon nos résultats, l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment ne serait pas avantageux du point de vue des propriétés physiques des fibres. Cependant, il est à considérer que  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'entraîne pas de diminution des propriétés mécaniques comparativement à la pâte non blanchie.

## CHAPITRE 7

### RÉSULTATS ET DISCUSSION : ENVIRONNEMENT

L'étude des paramètres environnementaux a été faite sur les effluents obtenus après le blanchiment et le lavage à l'eau chaude de la pâte blanchie et non blanchie (lavage de Wong). Pour chaque type de pâte et chaque alcali, des blanchiments de 12 et 20 % de consistance ont été faits. Ainsi, la DCO, la DBO<sub>5</sub>, les MES, SD, ST et le COT ont été déterminés. Ceci a permis de mettre en évidence l'impact de l'utilisation du Mg(OH)<sub>2</sub> comme source d'alcalinité sur la quantité de matière organique générée à l'effluent.

Indépendamment du type de pâte et de l'alcali, l'effluent 1, obtenu suite à la filtration de la pâte blanchie, contenait plus de matière organique que l'effluent 2, qui lui a été obtenu suite au lavage de Wong. Tout d'abord, le lavage de Wong des pâtes non blanchies a indiqué la contribution de la pâte avant le blanchiment, la quantité de matière organique a été plus élevée que celle issue du lavage des pâtes blanchies.

Au cours du blanchiment, les composés organiques de faibles masses moléculaires ont été produits, la température de 70°C et le taux d'alcalinité ont favorisé leur production. La plupart de ces composés dissous et colloïdaux ont été entraînés dans le filtrat après le blanchiment et ont par conséquent été mesurés. L'effluent 1 contenait à la fois la matière générée par la pâte non blanchie et celle générée lors du blanchiment. Dans le cas de l'effluent 2, ce sont les composés de la pâte blanchie pouvant être extraits dans l'eau à 60°C qui ont été mesurés. Les quantités étaient inférieures à l'effluent 1 puisque la plupart des composés ont été entraînés dans le filtrat après blanchiment. Seuls les composés ayant été retenus par la pâte lors de la filtration après le blanchiment ont pu être extraits lors du lavage.

La concentration en alcali a un impact sur la production de la matière organique dans l'effluent [23,52]. Dans le cas des pâtes vierges (TMP et CTMP), les valeurs des paramètres environnementaux sont plus élevées que celles obtenues pour la pâte désencrée puisque le rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH est plus élevé (voir tableau 5.10).

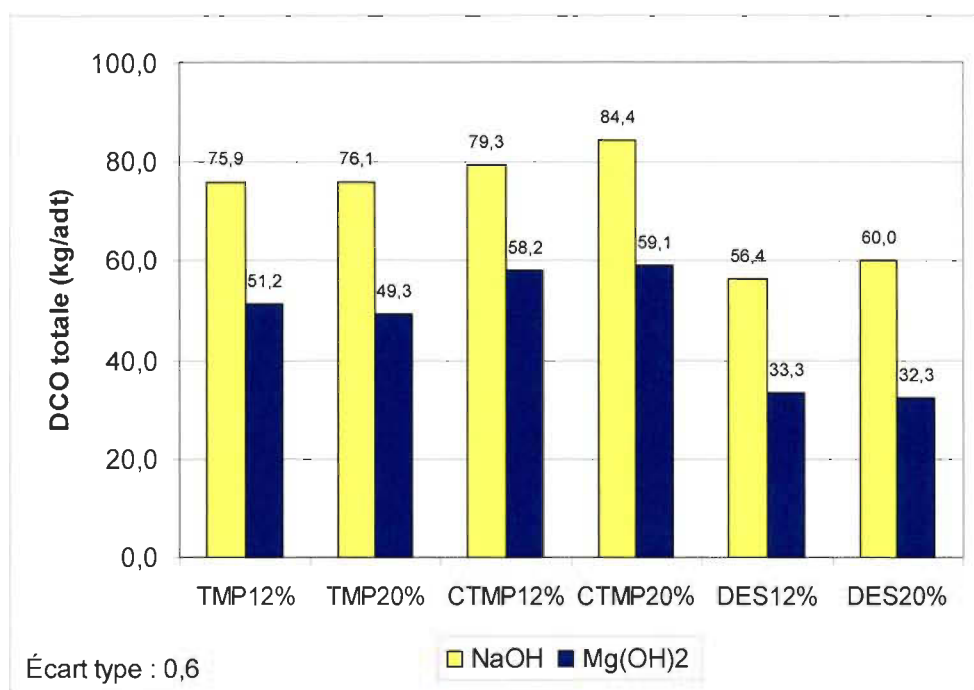
### 7.1. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable chimiquement d'un échantillon. Le dichromate de potassium en est l'oxydant. Lorsque nous comparons le type d'alcali utilisé lors du blanchiment, nous observons une diminution notable de la DCO de l'effluent 1 pour les 3 types de pâte avec l'emploi de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , tel que présenté au tableau 7.1. La pâte non blanchie a contribué à environ 33 % à 51 % de la DCO de l'effluent total de blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et à environ 19 % à 33 % de l'effluent total conventionnel, tout dépendant du type de pâte. Étant une base faible,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'aurait pas pleinement favorisé les réactions de déacétylation et de déméthylation qui surviennent avec NaOH (pH aux environs de 11) et par conséquent, moins de composés organiques (acide acétique et méthanol par exemple) ont été produits [2,23].

**TABLEAU 7.1 DCO des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.**

Pâte	Échantillon	Effluent 1 (kg/adt) ( $\pm 0,6$ )	Effluent 2 (kg/adt) ( $\pm 0,8$ )	Effluents 1 + 2 (kg/adt) ( $\pm 0,6$ )
TMP	Non blanchie	-	25,0	-
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 12% consistance	39,7	11,5	<b>51,2</b>
	NaOH - 12% consistance	65,1	10,8	<b>75,9</b>
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 20% consistance	31,5	17,8	<b>49,3</b>
	NaOH - 20% consistance	60,9	15,2	<b>76,1</b>
CTMP	Non blanchie	-	19,6	-
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 12% consistance	45,6	12,6	<b>58,2</b>
	NaOH - 12% consistance	72,8	6,5	<b>79,3</b>
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 20% consistance	44,0	15,1	<b>59,1</b>
	NaOH - 20% consistance	68,4	16,0	<b>84,4</b>
Désencrée	Non blanchie	-	11,3	-
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 12% consistance	23,5	9,8	<b>33,3</b>
	NaOH - 12% consistance	41,9	14,5	<b>56,4</b>
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 20% consistance	21,2	11,1	<b>32,3</b>
	NaOH - 20% consistance	44,0	16,0	<b>60,0</b>

La variation de la DCO en fonction de l'alcali est toutefois moins marquée pour l'effluent 2 où les valeurs de la DCO sont relativement semblables avec l'emploi de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{NaOH}$ . L'augmentation de la consistance réduit légèrement la DCO des effluents 1. En comparant la DCO totale de chacun des essais (effluents 1+2), nous observons une diminution de la DCO totale avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pour les trois types de pâte (figure 7.1). Une réduction de même niveau de la DCO a été obtenue pour les pâtes TMP et CTMP, elles sont respectivement de 34 % et 28 %. Sur un effluent de pâte TMP, He et al. [2] et Wong et al. [25] avaient également obtenu une réduction importante de la DCO avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Il en fut de même pour Zhang et al. [14] sur un effluent de pâte CTMP blanchie. Dans le cas de la pâte désencrée, une réduction de la DCO de l'ordre de 44 % a été obtenue.



**FIGURE 7.1 DCO totale des pâtes blanchies.**

Il est intéressant de noter que les valeurs de la DCO par rapport au gain de blancheur est en accord avec les observations faites suite au rendement de blanchiment. Les plus hautes valeurs de DCO pour chaque alcali respectif ont été obtenues à partir de la pâte CTMP. C'est cette pâte qui a obtenue la plus haute blancheur et qui a obtenu le plus bas rendement. De plus, les pâtes vierges blanchies ont produit une DCO supérieure à la pâte

désencrée. Les concentrations en  $H_2O_2$  et en alcali peuvent en être responsables et puisque cette pâte est recyclée, il serait possible qu'une partie des composés organiques aient été produits lors du premier processus de fabrication du papier.

## 7.2. Demande biochimique en oxygène sur cinq jours ( $DBO_5$ )

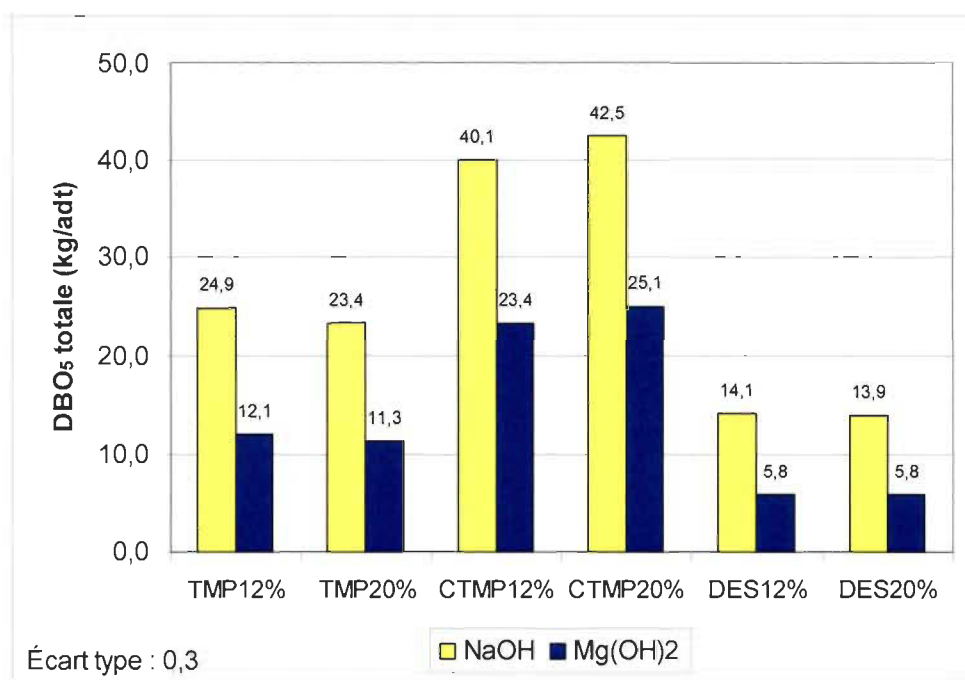
La  $DBO_5$  est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique et inorganique d'un échantillon. La mesure est en fait basée sur la consommation d'oxygène par un ensemencement bactérien qui oxyde la matière d'un échantillon durant 5 jours. L'utilisation de  $Mg(OH)_2$  a permis dans tous les cas de réduire d'une façon significative la  $DBO_5$  de l'effluent 1, comme l'ont démontré Wong et al. [25] sur un effluent de pâte TMP blanchie. Des valeurs de  $DBO_5$  de l'effluent 2 relativement similaires ont été obtenues avec les deux alcalis (tableau 7.2).

**TABLEAU 7.2  $DBO_5$  des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.**

Pâte	Échantillon	Effluent 1 (kg/adt) ( $\pm 0,5$ )	Effluent 2 (kg/adt) ( $\pm 0,2$ )	Effluents 1 + 2 (kg/adt) ( $\pm 0,3$ )
TMP	Non blanchie	-	4,6	-
	$Mg(OH)_2$ - 12% consistance	9,3	2,8	12,1
	NaOH - 12% consistance	21,9	3,0	24,9
	$Mg(OH)_2$ - 20% consistance	7,2	4,1	11,3
	NaOH - 20% consistance	19,8	3,6	23,4
CTMP	Non blanchie	-	2,6	-
	$Mg(OH)_2$ - 12% consistance	21,3	2,1	23,4
	NaOH - 12% consistance	39,0	1,1	40,1
	$Mg(OH)_2$ - 20% consistance	22,7	2,4	25,1
	NaOH - 20% consistance	40,7	1,8	42,5
Désencrée	Non blanchie	-	2,1	-
	$Mg(OH)_2$ - 12% consistance	4,6	1,2	5,8
	NaOH - 12% consistance	12,2	1,9	14,1
	$Mg(OH)_2$ - 20% consistance	4,2	1,6	5,8
	NaOH - 20% consistance	11,4	2,5	13,9

Encore une fois, une bonne proportion de la  $DBO_5$  de l'effluent de blanchiment avec  $Mg(OH)_2$  provenait de la pâte non blanchie. La réduction de la  $DBO_5$  totale a variée de 41 à 52 % selon le type de pâte (figure 7.2). C'est avec la pâte TMP que la diminution a été la plus importante, soit de 52 %. Pour les pâtes CTMP et désencrée, elles ont été respectivement de 41 % et 59 %.

Les valeurs de  $DBO_5$  totale ont été plus élevées avec la pâte CTMP, ce qui nous indique que le blanchiment de cette pâte a formé plus de matières organiques dans l'effluent et qui étaient dégradables en moins de 5 jours par les microorganismes.



**FIGURE 7.2**  $DBO_5$  totale des pâtes blanchies.

### 7.3. Matières en suspension (MES), solides dissous (SD) et solides totaux (ST)

Les MES constituent un problème en usine : l'utilisation des tamis pour épaissir la pâte a pour inconvénient de laisser passer les matières fines dans l'eau, les MES. Au laboratoire, nous n'avons pas généré de MES. En effet, durant la filtration de la pâte à 1 % de consistance, toutes les fibres ont été retenues par le papier filtre. Seules les

particules dissoutes ont été entraînées dans le filtrat. Ainsi, les solides mesurés dans le filtrat correspondent à la fois aux SD et au ST et sont présentés au tableau 7.3.

**TABLEAU 7.3 SD des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.**

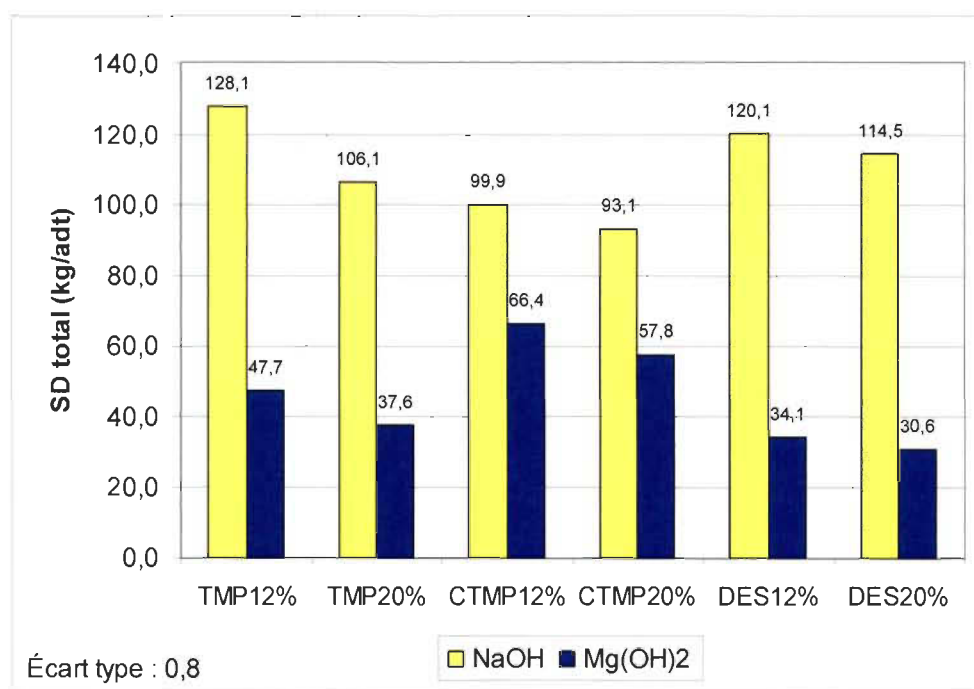
Pâte	Échantillon	Effluent 1 (kg/adt) (± 0,9)	Effluent 2 (kg/adt) (± 0,5)	Effluents 1 + 2 (kg/adt) (± 0,8)
TMP	Non blanchie	-	12,0	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	40,8	7,1	<b>47,9</b>
	NaOH - 12% consistance	119,0	9,1	<b>128,1</b>
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	24,5	13,1	<b>37,6</b>
	NaOH - 20% consistance	93,3	12,8	<b>106,1</b>
CTMP	Non blanchie	-	11,2	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	55,7	10,7	<b>66,4</b>
	NaOH - 12% consistance	95,8	4,1	<b>99,9</b>
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	45,2	12,6	<b>57,8</b>
	NaOH - 20% consistance	81,7	11,4	<b>93,1</b>
Désencrée	Non blanchie	-	7,7	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	25,8	8,3	<b>34,1</b>
	NaOH - 12% consistance	102,1	18,0	<b>120,1</b>
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	19,3	11,3	<b>30,6</b>
	NaOH - 20% consistance	92,3	22,2	<b>114,5</b>

Le taux de SD est également influencé par l'alcali utilisé. L'utilisation de Mg(OH)<sub>2</sub> a permis d'en réduire leur concentration lors du blanchiment. En effet, les effluents 1 des trois pâtes étaient significativement moins riches en SD, contenant de 2 à 3 fois moins de SD que ceux générés lors du blanchiment conventionnel (avec NaOH). L'alcalinité moins élevée avec l'utilisation de Mg(OH)<sub>2</sub> a réduit la dissolution des composés organiques [2]. L'augmentation de la consistance a favorisé une réduction des SD avec l'utilisation des deux alcalis pour les trois pâtes.

Les SD mesurés dans les effluents 2 de la pâte TMP sont de même ordre pour les deux alcalis. Dans le cas des effluents 2 de la pâte CTMP, plus de SD ont été mesurés avec l'utilisation de Mg(OH)<sub>2</sub>. À l'inverse, plus de SD ont été mesurés avec l'utilisation de

NaOH dans le cas de la pâte désencrée. L'augmentation de la consistance a légèrement contribué à élever la quantité de SD dans tous les cas.

En comparant les effluents totaux des trois pâtes, nous observons que le blanchiment de la pâte TMP avec NaOH est celui qui a généré les plus grandes quantités de SD, suivi de près avec la pâte désencrée. Avec l'utilisation de  $Mg(OH)_2$ , c'est avec la pâte CTMP que les niveaux de SD sont les plus élevés, comme il l'est montré à la figure 7.3.



**FIGURE 7.3 SD totaux des pâtes blanchies.**

Le  $Mg(OH)_2$  utilisé dans le blanchiment permet de réduire les SD de l'effluent total en comparaison avec NaOH. Cette diminution est plus importante dans le cas des pâtes TMP (64 %) et désencrée (72 %). Dans le cas de la pâte CTMP, cette réduction est d'environ 36 %.



#### 7.4. Carbone organique total (COT)

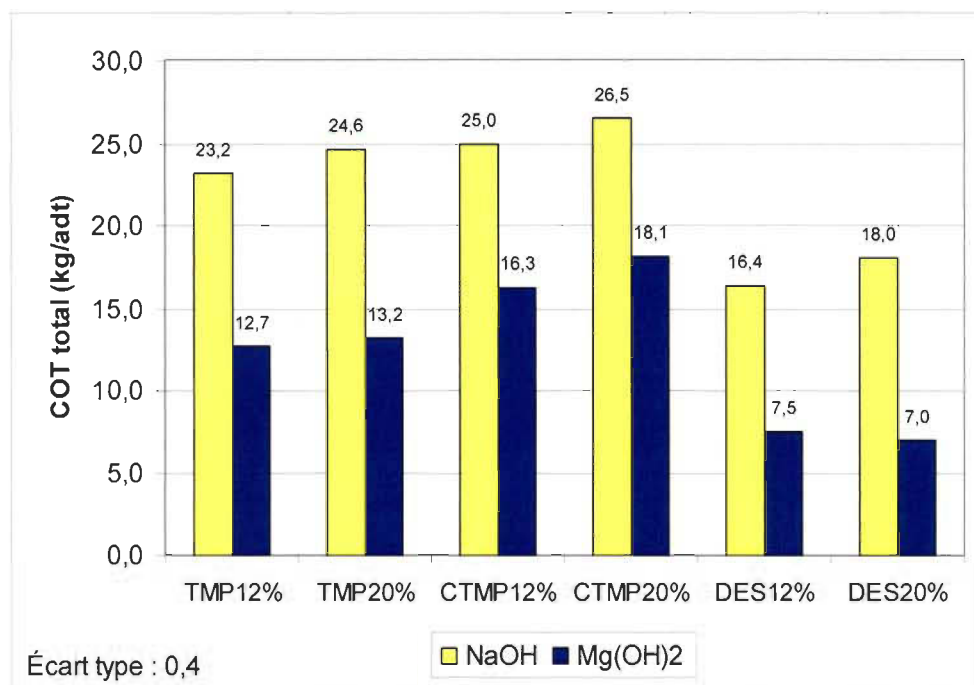
Il a été décrit précédemment que le blanchiment générât des composés organiques et inorganiques qui se retrouvent dans les effluents. La concentration des composés organiques peut donc être mesurée par l'analyse du COT, qui consiste à former du  $\text{CO}_2$  à partir de la combustion des composés organiques d'un effluent. Dans le tableau 7.4, les concentrations de COT des effluents des trois pâtes sont présentées.

**TABLEAU 7.4 COT des effluents 1 et 2 après blanchiment des pâtes.**

Pâte	Échantillon	Effluent 1 (kg/adt) ( $\pm 0,5$ )	Effluent 2 (kg/adt) ( $\pm 0,3$ )	Effluents 1 + 2 (kg/adt) ( $\pm 0,4$ )
<b>TMP</b>	Non blanchie	-	7,3	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	9,7	3,0	<b>12,7</b>
	NaOH - 12% consistance	20,7	2,5	<b>23,2</b>
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	7,8	5,4	<b>13,2</b>
	NaOH - 20% consistance	21,2	3,4	<b>24,6</b>
<b>CTMP</b>	Non blanchie	-	6,9	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	13,7	2,6	<b>16,3</b>
	NaOH - 12% consistance	23,5	1,5	<b>25,0</b>
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	14,5	3,6	<b>18,1</b>
	NaOH - 20% consistance	24,4	2,1	<b>26,5</b>
<b>Désencrée</b>	Non blanchie	-	2,5	-
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	4,9	2,6	<b>7,5</b>
	NaOH - 12% consistance	13,2	3,2	<b>16,4</b>
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	4,5	2,5	<b>7,0</b>
	NaOH - 20% consistance	14,4	3,6	<b>18,0</b>

L'utilisation de Mg(OH)<sub>2</sub> a permis de réduire dans tous les cas la quantité de COT dans l'effluent 1. Près de la moitié du COT pour cet effluent provenait de la pâte non blanchie. La variation de la consistance n'a pas eu d'effet marqué sur la quantité de COT

trouvé dans les effluents 1 pour les deux alcalis. Les quantités de COT mesurées dans l'effluent 2 sont similaires pour les trois types de pâtes et les deux sources d'alcalinité. La figure 7.4 présente les résultats des COT des effluents totaux des trois pâtes. Les blanchiments de la pâte CTMP sont ceux qui ont produits les plus hauts niveaux de COT dans l'effluent suivi des blanchiments de la pâte TMP et finalement de la pâte désencrée.



**FIGURE 7.4 COT total des pâtes blanchies.**

Les COT ont été réduits avec l'emploi de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en comparaison avec l'utilisation de  $\text{NaOH}$ . Pour le blanchiment de la pâte TMP, cette réduction a été de 46 %, pour la pâte CTMP de 33 % et pour la pâte désencrée de 58 %. Une réduction du même ordre a été obtenue par Wong et al. [25].

### 7.5. Résultats globaux

Dans le but d'établir une comparaison entre les paramètres environnementaux, le tableau 7.5 présente les résultats obtenus pour les effluents totaux (1 et 2) des trois types de pâtes. Ces résultats sont ceux présentés aux précédentes sections.

Lors du blanchiment conventionnel, la production de SD est toujours supérieure à la DCO pour les trois types de pâte, tandis que le blanchiment avec  $Mg(OH)_2$  produit des SD qui sont du même ordre que la DCO. Les effluents de blanchiment des pâtes TMP et désencrée ont des COT qui sont du même ordre de grandeur que les  $DBO_5$ . Finalement, les effluents de la pâte CTMP ont conduit à des valeurs de  $DBO_5$  supérieures à celles des COT avec l'utilisation des deux alcalis.

**TABEAU 7.5 Compilation des paramètres environnementaux des effluents totaux.**

Pâte	Échantillon	DCO (kg/adt)	$DBO_5$ (kg/adt)	SD (kg/adt)	COT (kg/adt)
TMP	$Mg(OH)_2$ - 12% consistance	51,2	12,1	47,9	12,7
	NaOH - 12% consistance	75,9	24,9	128,1	23,2
	$Mg(OH)_2$ - 20% consistance	49,3	11,3	37,6	13,2
	NaOH - 20% consistance	76,1	23,4	106,1	24,6
CTMP	$Mg(OH)_2$ - 12% consistance	58,2	23,4	66,4	16,3
	NaOH - 12% consistance	79,3	40,1	99,9	25,0
	$Mg(OH)_2$ - 20% consistance	59,1	25,1	57,8	18,1
	NaOH - 20% consistance	84,4	42,5	93,1	26,5
Désencrée	$Mg(OH)_2$ - 12% consistance	33,3	5,8	34,1	7,5
	NaOH - 12% consistance	56,4	14,1	120,1	16,4
	$Mg(OH)_2$ - 20% consistance	32,3	5,8	30,6	7,0
	NaOH - 20% consistance	60,0	13,9	114,5	18,0

#### 7.5.1. Indice de biodégradabilité

Cet indice est le rapport de la DCO sur la  $DBO_5$ . Il indique le rendement auquel nous pouvons nous attendre quant à la dégradation biologique d'un effluent [56]. À partir des résultats obtenus lors des analyses de la DCO et de la  $DBO_5$  de nos effluents totaux (effluents 1 et 2), nous avons calculé cet indice pour les trois types de pâte (tableau 7.6).

**TABLERAU 7.6      Indice de biodégradabilité des effluents totaux.**

<b>Pâte</b>	<b>Échantillon</b>	<b>Rapport DCO/DBO<sub>5</sub></b>
<b>TMP</b>	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	4,2
	NaOH - 12% consistance	3,0
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	4,4
	NaOH - 20% consistance	3,2
<b>CTMP</b>	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	2,5
	NaOH - 12% consistance	2,0
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	2,4
	NaOH - 20% consistance	2,0
<b>Désencrée</b>	Mg(OH) <sub>2</sub> - 12% consistance	5,7
	NaOH - 12% consistance	4,0
	Mg(OH) <sub>2</sub> - 20% consistance	5,6
	NaOH - 20% consistance	4,3

Le blanchiment des TMP et désencrées a présenté des indices de biodégradabilité supérieurs à 3 avec l'utilisation du Mg(OH)<sub>2</sub>. L'effluent de la pâte TMP a obtenu un indice moyen de 4,3 à 12 et 20 % de consistance et il a été de 5,7 pour l'effluent de la pâte désencrée en moyenne pour les 2 consistances. Du côté du blanchiment conventionnel, l'effluent de la pâte TMP a conduit à un indice de 3,1 en moyenne pour les deux consistances et de 4,2 pour la pâte désencrée. Les blanchiments de la pâte CTMP avec NaOH et Mg(OH)<sub>2</sub> ont permis d'obtenir des indices inférieurs à 3.

L'indice de biodégradabilité a été supérieur avec l'utilisation de Mg(OH)<sub>2</sub> par rapport au blanchiment conventionnel. Cependant les deux paramètres, la DCO et la DBO<sub>5</sub>, ont été significativement réduits avec Mg(OH)<sub>2</sub> comme source d'alcalinité.

## CHAPITRE 8

### CONCLUSION GÉNÉRALE

#### 8.1. Réduction des produits chimiques

L'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme source d'alcalinité lors du blanchiment au  $\text{H}_2\text{O}_2$  présente plusieurs avantages lors de la préparation de la liqueur de blanchiment. En comparaison avec  $\text{NaOH}$ , les quantités ajoutées en masse de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ont été réduites de 50 % à 90 % selon la pâte étudiée. Pour les pâtes TMP, CTMP et désencrée, des réductions en masse d'alcali de 75 %, 50 % et 90 % ont été obtenues respectivement afin d'atteindre une blancheur maximale. La faible solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en serait à l'origine, avec des pH moins élevés et plus constant tout au long de la réaction. La cinétique de réaction a été plus lente, avec une plus faible concentration en ion  $\text{HOO}^\cdot$  tout au long du blanchiment. Cette cinétique est profitable à la réaction de blanchiment puisque les réactions secondaires de dissolution des matières organiques par les ions  $\text{HO}^\cdot$  et  $\text{HOO}^\cdot$  seraient réduites.

Dans un deuxième temps, avec les pâtes TMP et CTMP, une réduction en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de 1 % a été possible avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . En effet, la stabilité du  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été maintenue lors du blanchiment, ce qui s'est démontré par le maintien des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel après le blanchiment et la conservation des niveaux de blancheur. Toutefois, il n'a pas été possible de préserver la stabilité du  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec une diminution de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sur la pâte désencrée, une perte de blancheur a été obtenue dès que la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a été réduite. Ainsi, l'utilisation du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a permis de réduire de 33 % la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  lors du blanchiment des pâtes TMP et CTMP en comparaison avec le blanchiment conventionnel.

Le remplacement de  $\text{NaOH}$  par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a été favorable à la réduction de la demande cationique lors du blanchiment des trois types de pâte. Comme moins de résidus anioniques ont été formés suite au blanchiment, nous pouvons en conclure que moins de

réactions de dissolution de matières organiques se sont produites. Encore une fois, les concentrations plus faibles en ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{HOO}^-$  en seraient responsables. De plus, il faut mentionner que la réduction de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pour une concentration fixe en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a permis une réduction de la demande cationique, ce qui confirme l'influence des ions  $\text{HO}^-$  sur la demande cationique. La présence des cations  $\text{Mg}^{2+}$  a également permis la neutralisation des charges anioniques.

Des niveaux de blancheur similaires ont été obtenus avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . En effet, si nous comparons les consistances de 12 % et 20 %, un écart de moyen de 1,6 % ISO a été obtenu entre les deux types de blanchiment de la pâte TMP. Avec la pâte CTMP, cet écart a été de 1,0 % ISO et pour la pâte désencrée, cet écart moyen a été de 1,3 % ISO.

La réduction des quantités de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  lors du blanchiment constituent à la fois des bénéfices économique et environnemental. La réduction de la demande cationique permet de réduire l'addition de polymères lors de la fabrication du papier.

## 8.2. Propriétés chimiques et physiques

L'augmentation du rendement en pâte blanchie est d'environ 2 % avec le nouvel alcali et représente un avantage économique pour une industrie.

La réduction des matières extractibles avec le blanchiment utilisant  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a été identique à la réduction obtenue avec le blanchiment conventionnel.

La concentration en lignine dissoute a été réduite avec l'utilisation du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Avec les pâtes faites à partir de fibres vierges, le blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a réduit de 50 % cette concentration tandis qu'avec la pâte désencrée, cette réduction a été de 75 %.

L'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment a formé moins d'acides carboxyliques que le blanchiment conventionnel sur les trois pâtes. La diminution de ces groupements

fonctionnels a eu un impact sur les propriétés des fibres. En effet, les forces mécaniques des pâtes n'ont pas été améliorées avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Les résultats obtenus ont été similaires ou légèrement plus élevés qu'avec les pâtes non-blanchies, ce qui représente un inconvénient par rapport au blanchiment conventionnel. La réduction du gonflement des fibres avec  $\text{Mg}^{2+}$  lié aux acides carboxyliques et une concentration plus faible en acides carboxyliques entraînant moins de liaison entre les fibres seraient en cause.

Le blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  permettrait de conserver environ 38 % du magnésium sur les pâtes vierges blanchies et environ 79 % sur la pâte recyclée blanchie. Le reste serait retrouvé dans l'effluent.

### 8.3. Amélioration de la qualité des effluents

L'utilisation d'une base faible,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , durant le blanchiment a permis de réduire la DCO, la  $\text{DBO}_5$  les SD et le COT dans les effluents de blanchiment. Le tableau 8.1 présente l'ampleur de la réduction des paramètres environnementaux suite à l'utilisation du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en comparaison avec le blanchiment conventionnel.

**TABLEAU 8.1 Taux de réduction des paramètres environnementaux avec l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  rapport au blanchiment conventionnel.**

Pâte	DCO	$\text{DBO}_5$	SD	COT
TMP	34 %	52 %	64 %	46 %
CTMP	28 %	41 %	36 %	33 %
Désencrée	44 %	59 %	72 %	58 %

Une moyenne entre les taux de réduction à 12 et 20 % de consistance a été faite pour chaque type de pâte puisque la réduction des paramètres environnementaux était de

même niveau. C'est avec les pâtes TMP et désencrée que les plus grandes diminutions ont été obtenues.

Il est à constater que la réduction de la DCO est inférieure à la réduction du COT pour les pâtes TMP et désencrées principalement. Logiquement, nous nous attendions que la réduction des deux paramètres soit du même ordre. Pour comprendre le phénomène, nous avons mesuré la DCO de la liqueur de blanchiment seule, qui a été préparée selon les mêmes conditions que lors du blanchiment des trois types de pâte avec les deux alcalis (tableau 5.10). Avant de mesurer la DCO, nous avons neutralisé nos échantillons avec du métabisulfite de sodium, comme nous l'avons fait avec nos échantillons de blanchiment. Ainsi, nous avons vérifié l'effet des produits minéraux sur la DCO.

Nous avons ensuite calculé théoriquement la DCO du filtrat de blanchiment sans la liqueur, comme présenté au tableau 8.2. Nous avons pris les valeurs de DCO des effluents de blanchiment à 20 % de consistance. Les taux de réduction théorique de la DCO qui ont été obtenu sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le COT de façon expérimentale.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  aurait une plus grande influence sur la DCO que NaOH. En effet, indépendamment de la concentration en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , les valeurs de la DCO de la liqueur seule ont été de 121, 132 et 156 mg/L tandis qu'avec NaOH, les valeurs ont été significativement plus basses, c'est-à-dire de 43 et 80 mg/L. Ceci laisse présager que  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pourrait réagir avec le réactif de la DCO d'une façon plus importante que NaOH, ce qui conduirait globalement à des valeurs en DCO de l'effluent quelques peu surestimées.

Il est important de mentionner que les valeurs calculées de la DCO de l'effluent sans la liqueur sont théoriques et non absolues, mais elles permettent de mieux comprendre le phénomène.



**TABLEAU 8.2 Effet théorique de la source d'alcalinité de la liqueur de blanchiment sur la DCO.**

Pâte	Échantillon	Alcali				% Réduction
		Mg(OH) <sub>2</sub>		NaOH		
		(mg/L)	(kg/adt)	(mg/L)	(kg/adt)	
TMP	DCO effluent 1	360	31,5	693	60,9	-
	DCO effluent 2	-	17,8	-	15,2	-
	DCO effluent 1+2 (expérimental)	-	49,3	-	76,1	35 %
	DCO liqueur seulement	156	-	80		-
	DCO effluent 1 sans liqueur (théorique)	204	17,9	613	53,9	-
	DCO effluents 1+2 sans liqueur (théorique)	-	35,7	-	69,1	48 %
	COT effluent 1+2 (expérimental)	-	13,2	-	24,6	46 %
CTMP	DCO effluent 1	493	44,0	767	68,4	
	DCO effluent 2	-	15,1	-	16,0	
	DCO effluent 1+2 (expérimental)	-	59,1	-	84,4	30 %
	DCO liqueur seulement	132	-	80	-	
	DCO effluent 1 sans liqueur (théorique)	361	32,2	687	61,3	
	DCO effluents 1+2 sans liqueur (théorique)	-	47,3	-	77,3	39 %
	COT effluent 1+2 (expérimental)	-	18,0	-	26,5	32 %
Désencrée	DCO effluent 1	237	21,2	493	44,0	
	DCO effluent 2	-	11,1	-	16,0	
	DCO effluent 1+2 (expérimental)	-	32,3	-	60,0	46 %
	DCO liqueur seulement	121	-	43	-	
	DCO effluent 1 sans liqueur (théorique)	116	10,4	450	40,2	
	DCO effluents 1+2 sans liqueur (théorique)	-	21,5	-	56,2	62 %
	COT effluent 1+2 (expérimental)	-	7,0	-	18,0	61 %

La réduction de la matière organique à l'effluent avec l'utilisation du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  permet l'augmentation du rendement en pâte blanchie et représente un avantage au niveau des coûts associés au traitement des effluents.

#### **8.4. Hypothèse du mécanisme de blanchiment**

Les différences qui surviennent entre les deux types de blanchiment sont attribuées à une combinaison de facteurs. Bien qu'il pourrait exister un mécanisme particulier entre le magnésium dans  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et un ou des composés spécifiques de la pâte, plusieurs autres phénomènes engendrés par le milieu alcalin et l'agent de blanchiment peuvent être soulevés et expliquer certaines des différences.

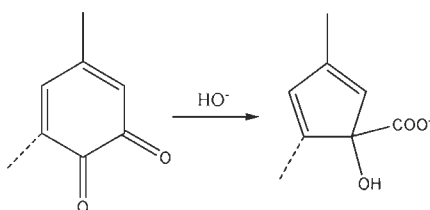
Tout d'abord, comme nous l'avons mentionné précédemment, la réduction de l'alcalinité a permis la réduction de plusieurs réactions de dégradation des composés organiques de la pâte, dont les réactions de déacétylation et de déméthylation des hémicelluloses et acides pectiques lors du blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

En second lieu, l'oxydation des groupements chromophores de la lignine par les anions  $\text{HOO}^-$ , présents en forte concentration au début du blanchiment conventionnel, conduit à l'augmentation de la concentration des acides carboxyliques de la lignine et une désactivation de ces groupements. D'autres réactions, causées par la présence des ions  $\text{HO}^-$ , sont en compétition avec cette réaction et entraînent l'activation de certains groupements chromophores. Ces groupements doivent alors par la suite être oxydés par l'anion  $\text{HOO}^-$ , ce qui occasionne une plus grande consommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  [57].

Avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment, plusieurs conditions de réaction sont modifiées : la faible solubilité de cet alcali entraîne une réduction de la concentration en  $\text{HO}^-$  (pH moins élevé), ce qui réduit d'une façon importante la concentration des anions  $\text{HOO}^-$ . Étant donné cette concentration moins importante, la vitesse de la réaction d'oxydation est plus lente [30]. Ainsi, pour un même temps de réaction, le blanchiment conventionnel entraînera une plus grande formation d'acides carboxyliques, qui peut se

traduire en des gains de blancheur plus importants. D'autre part, la concentration moins élevée en ions  $\text{HO}^-$  avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  influence certainement à la baisse les réactions d'activation de groupements chromophores. Une réduction de ces réactions entraînerait donc une réduction de la consommation en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui a été observé lors de nos travaux. Globalement, une combinaison de ces deux phénomènes permettrait d'expliquer pourquoi des niveaux de blancheur similaires sont obtenus malgré la plus faible concentration d'anions  $\text{HOO}^-$ .

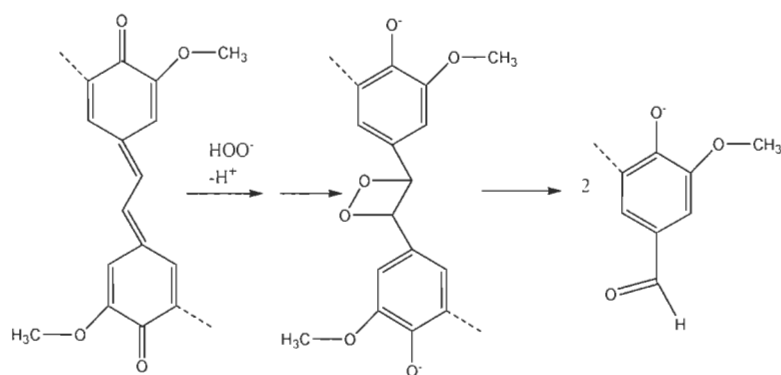
Dans un autre ordre d'idée, des réactions par les ions  $\text{HO}^-$  sur des quinones conduisant à la formation d'acides carboxyliques pourraient également être réduites étant donné le pH plus faible, ce qui est présenté à la figure 8.1 [57].



**FIGURE 8.1 Élimination d'un chromophore de type quinone par l'ion hydroxyde.**

Lors du blanchiment conventionnel, en présence de groupements chromophores de type quinone-stilbène, l'anion  $\text{HOO}^-$  provoque la rupture des liaisons C-C entre les deux cycles aromatiques, aboutissant à la fragmentation de la lignine, comme il l'est démontré à la figure 8.1 [57]. Cette séparation peut alors augmenter la solubilité de la lignine. Puisque la concentration en lignine dissoute a été réduite avec le nouvel alcali, il y a de forte chance que ce type de réaction ne soit pas aussi favorisé dans ce cas.

Finalement, la présence du Mg stabilise les solutions alcalines de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De plus, la combinaison du Mg et du  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  serait efficace pour réduire l'activité catalytique du Fe et du Mn [58].



**FIGURE 8.2** Élimination d'une quinone-stilbène par l'ion perhydroxyle.

### 8.5. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{NaOH}$

Le choix d'utiliser  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou non devrait se faire en tenant compte des besoins de l'usine. Suite à cette étude, des avantages et des inconvénients ont été relevés avec la substitution du  $\text{NaOH}$  par le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lors du blanchiment. Parmi les principaux avantages, notons la possibilité d'utiliser  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  avec trois types de pâtes, la réduction possible en produits chimiques, la diminution importante de la demande cationique et de la matière organique à l'effluent et l'amélioration du rendement en pâte blanchie. En contre partie, les propriétés mécaniques n'ont pas été améliorées, en comparaison avec le blanchiment conventionnel.

Il est important de mentionner que la performance du blanchiment conventionnel semble moins influencée par les conditions particulières de la pâte. Comme nous l'avons présenté à la section 5.2.1 avec la pâte CTMP 1, le blanchiment conventionnel a permis d'atteindre des niveaux de blancheur beaucoup plus élevés que le blanchiment avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  d'une fourniture de pâte âgée. L'alcalinité plus élevée obtenue avec  $\text{NaOH}$  doit certainement être en cause.

En dernier lieu, il serait intéressant de vérifier les effets d'une substitution partielle de  $\text{NaOH}$  par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sur les trois types de pâtes. Peut-être serait-il possible d'améliorer les propriétés mécaniques de la pâte blanchie par l'obtention d'un milieu plus alcalin en

utilisant moins de NaOH, ce qui pourrait être avantageux pour les paramètres environnementaux.

## ANNEXE 1

### ANALYSE DES MÉTAUX PAR FUSION DES CENDRES

La préparation des échantillons de pâte blanchie pour l'analyse des métaux a été faite selon une méthode développée au laboratoire. Un résumé des manipulations est présenté ci-dessous.

#### **Détermination de la teneur en Mg et Na des pâtes blanchie**

- 1) Des cendres ont faites à partir des échantillons de pâte blanchie à la température de 575°C.
- 2) Une quantité de cendre a été mélangée au fondant dans un creuset de platine. Le fondant est un mélange de lithium métaborate – lithium tétraborate 50 : 50.
- 3) Le mélange cendre – fondant a été chauffé aux environs de 800°C à 900°C pour une durée déterminée.
- 4) L'échantillon en fusion a été versé dans une solution d'acide chlorhydrique 10 %. Le tout a été versé dans un ballon volumétrique.
- 5) L'analyse des métaux a été faite à partir de cette solution sur ICP-OES.

## BIBLIOGRAPHIE

---

[1] Li, Z., Court, G., Belliveau, R., Crowell, M., Murphy, R., Gibson, A., Wajer, A., Branch, B., Ni, Y. (2005) « Using magnesium hydroxide ( $Mg(OH)_2$ ) as the alkali source in peroxide bleaching at Irving paper », Pulp and Paper Canada, 106(6) pp. 24-28.

[2] He, Z. Wekesa, M., Ni, Y. (2004) « Pulp properties and effluent characteristics from the  $Mg(OH)_2$ -based peroxide bleaching process », Tappi journal, 3(12), pp. 27-31.

[3] Leduc, C., Phan, A. T., Chabot, B. Daneault, C. (2006) « In-situ Generation of Peroxide in the Bleaching of Deinked Pulp », Progress in Paper Recycling, 15(3), pp. 6-11.

[4] Coulombe, G., Huot, J., Arsenault, J., Baucé, É., Bernard, J.-T., Bouchard, A., Liboiron, M. A., Szaraz, G., (décembre 2005) «Rapport de la Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise » chapitre 1.  
<http://www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal.htm>

[5] Coulombe, G., Huot, J., Arsenault, J., Baucé, É., Bernard, J.-T., Bouchard, A., Liboiron, M. A., Szaraz, G., (décembre 2005) «Rapport de la Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise » chapitre 5.  
<http://www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal.htm>

[6] Coulombe, G., Huot, J., Arsenault, J., Baucé, É., Bernard, J.-T., Bouchard, A., Liboiron, M. A., Szaraz, G., (décembre 2005) «Rapport de la Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise » chapitre 9.  
<http://www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal.htm>

[7] Recyc-Québec (avril 2008), « Les papiers et cartons », fiche d'information,  
<http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/Fiche-papier-carton.pdf>

[8] Conseil de l'industrie forestière du Québec, « Statistiques, Sciage de résineux et de feuillus, Pâtes, papiers, cartons et panneaux » (2006),  
<http://www.cifq.qc.ca/imports/pdf/fr/stat2006.pdf>

[9] Association des produits forestiers du Canada (2007), « Rapport sur le développement durable »,  
[http://www.fpac.ca/fr/qui\\_nous\\_sommes/pdfs/Publications/FPA-9000\\_Sustain\\_F\\_fnl.pdf](http://www.fpac.ca/fr/qui_nous_sommes/pdfs/Publications/FPA-9000_Sustain_F_fnl.pdf)

[10] Recyc-Québec (2006) « Bilan 2006 de la gestion des matières résiduelles au Québec », <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/upload/Publications/Bilan2006.pdf>

- 
- [11] Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, « Le développement durable », <http://www.mddep.gouv.qc.ca/developpement/inter.htm>
- [12] Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs (2004) « Bilan annuel de conformité Secteur des pâtes et papiers », [http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu\\_ind/bilans/pates.htm](http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/pates.htm)
- [13] Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, « Le Programme de réduction des rejets industriels et l'attestation d'assainissement », <http://www.mddep.gouv.qc.ca/programmes/prri/index.htm>
- [14] Zhang, J. X., Ni, Y., Zhou, Y., Joliette, D. (2004) «  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -based peroxide process for a CTMP hardwood pulp », PAPTAC 90<sup>th</sup> Annual Meeting, Montréal, pp. B133-B136.
- [15] Garceau, J. J. (1989) « Pâte mécaniques et chimico-mécaniques », chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, 1<sup>ère</sup> éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 200-236.
- [16] Biermann, C. J. (1996) « Handbook of Pulping and Papermaking », 2<sup>ed</sup> ed, USA, p. 32.
- [17] Dence, C. W., Reeve, D. W. (1996) « Pulp Bleaching, Principles and Practice », 1<sup>st</sup> ed., Tappi Press, Atlanta, U. S. A., pp. 25-77.
- [18] Dence, C. W., Reeve, D. W. (1996) « Pulp Bleaching, Principles and Practice », 1<sup>st</sup> ed., Tappi Press, Atlanta, U. S. A., pp. 459-477.
- [19] Gellerstedt, G., Agnemo, R., (1980) « The Reactions of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide. Part III. The Oxidation of Conjugated Carbonyl Structures », Acta Chemica Scandinavica B 34: pp. 275-280.
- [20] Prasakis, J., Sain, M., Daneault, C. (1996) « Metal management improves peroxide bleaching of TMP », Tappi Journal., 79(10), pp. 161-166.
- [21] Nyström, M., Pykäläinen, J., Lehto, J. (1993) « Peroxide bleaching of mechanical pulp using different types of alkali », Paperi ja Puu, 75(6), pp. 419-425.
- [22] Sundberg, A., A. Pranovich, et al. (2000) « Distribution of Anionic Groups in TMP Suspensions », Journal of Wood Chemistry and Technology, 20(1), pp. 71-92.



- 
- [23] Pranovich, A. V., Sundberg, K. E., Holmbom, B. R. (2003) « Chemical Changes in Thermomechanical Pulp at Alkaline Conditions » *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 23(1), pp.89-112.
- [24] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (1997) « Chimie analytique », 7e édition, De Boeck Université, Italie, pp.164-165.
- [25] Wong, D. F., Schmidt, J. A., Heitner, C. (2006) « Magnesium-based alkalis for hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulps », *Pulp and Paper Canada*, 107(12), pp. 68-73.
- [26] Bräuer, P., Kappel, J., Holler, M. (2001) « Anionic trash in mechanical pulping systems », *Pulp and Paper Canada*, 102(4), pp. 44-48.
- [27] Gullichsen J., Paulapuro, H. (2000) « Recycled fiber and deinking » *Papermaking Science and Technology*, volume 7, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, p. 636.
- [28] He, Z., Ni, Y., Zhang, E., (2004) « Further Understanding on the Cationic Demand of Dissolved Substances During Peroxide Bleaching of a Spruce TMP », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24(2), pp. 153-168.
- [29] He, Z., Wekesa, M., Ni, Y. (2006) « A comparative study of  $Mg(OH)_2$ -based and NaOH-based peroxide bleaching of TMP: Anionic trash formation and its impact on filler retention », *Pulp and Paper Canada*, 107(3), pp. 29-32.
- [30] Wang, H., He, Z., Ni, Y. (2008) « A Kinetic Model of Magnesium Hydroxide – Based Peroxide Bleaching Process of a TMP » *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 28(1), pp. 55-65.
- [31] He, Z., Qian, X., Ni, Y. (2006) « The Tensile Strength of Bleached Mechanical Pulps from the  $Mg(OH)_2$ -Based and NaOH-Based Peroxide Bleaching Processes », *Journal of Pulp and Paper Science*, 32(1), pp. 47-52.
- [32] Scallan, A. M. (1983) « The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review », *Tappi Journal*, 66(11), pp. 73-75.
- [33] Korpela, A. (2002) « Improving the strength of PGW pine pulp by alkaline peroxide treatment », *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 17(2), pp. 183-186.
- [34] Katz, S., Beatson, R. P., Scallan, A. M. (1984) « The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps », *Svensk Papperstidning*, 6, pp. R48-R53.

- 
- [35] Dence, C. W., Reeve, D. W. (1996) « Pulp Bleaching, Principles and Practice », 1<sup>ère</sup> éd., Tappi Press, Atlanta, U. S. A., pp. 571-596.
- [36] Gullichsen J., Paulapuro, H. (1999) « Mechanical pulping » Papermaking Science and Technology, volume 5, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, p. 340.
- [37] Dence, C. W., Reeve, D. W. (1996) « Pulp Bleaching, Principles and Practice », 1<sup>ère</sup> éd., Tappi Press, Atlanta, U. S. A., pp. 695-716.
- [38] Niskanen, Kaarlo (1998) « Paper Physics », Papermaking Science and Technology, volume 16, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, pp. 54-87.
- [39] Levlin J.-E., Söderhjelm, L. (1999) « Pulp and paper testing » Papermaking Science and Technology, volume 17, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, pp. 136-161.
- [40] Biermann, C. J. (1996) « Handbook of Pulping and Papermarketing », 2<sup>th</sup> ed., U. S. A., pp. 266-282.
- [41] Gullichsen J., Paulapuro, H. (2000) « Recycled fiber and deinking » Papermaking Science and Technology, volume 7, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, pp. 240-305.
- [42] Leduc, C., Pairotpitukkul, P., Chabot, B., Daneault, C. (2008) « Bleaching of deinked pulp – Efficiency and limitation » 94<sup>th</sup> Annual Meeting, PAPTAC, Montréal, pp. A69-A75.
- [43] Jordan, B. D., Popson, S. J. (1994) « Measuring the Concentration of Residual Ink in Recycled Newsprint » Journal of Pulp and Paper Science, 20(6), pp. J161-167.
- [44] Dorris, G. M. (1997) « Determination of ink detachment and flotation efficiency from the sidedness of handsheets » Preprints of the 4<sup>th</sup> Research Forum on Recycling, CPPA Technical Section, Québec.
- [45] Dorris, G. M., Ben, Y. (1999) « Handsheet and Pulp Pad Preparation Procedures for Measurement of Total and Bound Ink in ONP/OMG », Progress in Paper Recycling, 8(2), pp. 34-41.
- [46] Publications du Québec, « Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers (Loi sur la qualité de l'environnement) » (à jour le 25 juin 2008), [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=%2F%2FQ\\_2%2FQ2R12\\_1.htm](http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=%2F%2FQ_2%2FQ2R12_1.htm)

---

[47] Ministère de la Justice Canada, « Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers (Loi sur les pêches) » (à jour le 30 juin 2008), <http://lois.justice.gc.ca/fr/F-14/DORS-92-269/index.html>

[48] Ministère de l'environnement (1999) « 25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec : un bilan », chapitre 3.1. [http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/industrielles/chapitre3.htm#31\\_assainissement](http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/industrielles/chapitre3.htm#31_assainissement)

[49] Garceau, J. J. (1989) « Pâte mécaniques et chimico-mécaniques », chapitre 9 : Les pâtes mécaniques et la pollution : un progrès?, 1<sup>ère</sup> éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 267 à 279.

[50] Bliefert, C., Perraud, R. (2001) « Chimie de l'environnement », 1<sup>ère</sup> édition, De Boeck Université, Espagne, pp. 285–302.

[51] Centre d'expertise en analyse environnementale (2007) « Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge », Méthode d'analyse MA. 300 – C 1.0, édition 2003-10-18, révision 2007-04-17 (1).

[52] Leduc, C., Daneault, C., Ye, H., Lavallée, H.-C. (2007) « Sodium percarbonate in the bleaching of mechanical pulps (softwood and hardwood): efficiency and environmental impact », *Appita*, 60(3), pp. 241-244.

[53] Wong, A., Breck, D., Constantino, J., Wearing, J., Holder, D. A. (1981) « A method for evaluation of effluent quality of various mechanical pulping processes », *Pulp and Paper Canada*, 82(10), pp. 65-70.

[54] Lin, S. Y., Dence, C. W. (1992) « Method in Lignin Chemistry », 1<sup>ère</sup> édition, Springer-Verlag, Berlin, p. 46.

[55] Scallan, A. M., Grignon, J. (1979) « The effect of cations on pulp and paper properties », *Swensk Papperstidning*, 82(2), pp. 40-47.

[56] Chambre de commerce et d'industrie de Paris, « Gérer l'eau dans l'entreprise », <http://www.environnement.ccip.fr/eau/entreprise/polluants-criteres.htm>

[57] Dence, C. W., Reeve, D. W. (1996) « Pulp Bleaching, Principles and Practice », 1<sup>ère</sup> éd., Tappi Press, Atlanta, U. S. A., pp. 161-181.

[58] Colodette, J. L., Rothenberg, S., Dence, C. W. (1989) « Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part

---

III: Hydrogen Peroxide Stability in the Presence of Magnesium and Combinations of Stabilizers », *Journal of Pulp and Paper Science*, 15(2), pp. 45-50.